



# Diffusion de l'iode dans le zirconium : influence des éléments d'alliage et de l'hydruration

Gaëlle Carlot

## ► To cite this version:

Gaëlle Carlot. Diffusion de l'iode dans le zirconium : influence des éléments d'alliage et de l'hydruration. Physique des Hautes Energies - Expérience [hep-ex]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2000. Français. NNT : . tel-00001402

**HAL Id: tel-00001402**

**<https://theses.hal.science/tel-00001402>**

Submitted on 13 Jun 2002

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

DIPLÔME DE DOCTORAT

Diffusion de l'iode dans le zirconium :  
influence des éléments d'alliage et de l'hydruration.

Gaëlle Carlot

22 Novembre 2000

Membres du jury :

E. BALANZAT	Rapporteur
A. CHEVARIER	Directeur de thèse
H. DOUBRE	Président du jury
C. ESNOUF	Rapporteur
J. M. GRAS	
J. MEYER	
N. MONCOFFRE	Directrice de thèse
T. PETIT	



# Remerciements

*Je tiens à remercier Monsieur **A. Chevarier**, Professeur à l'Université Lyon I, et Madame **N. Moncoffre**, Chargée de recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire ainsi que pour avoir dirigé mes travaux de recherche.*

*J'exprime ma reconnaissance Monsieur **E. Balanzat**, Directeur de recherche au CNRS, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire et pour ses remarques constructives qui m'ont permis de l'améliorer.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **C. Esnouf**, Professeur à l'INSA Lyon, pour la formation et l'aide qu'il m'a apportées en microscopie électronique au sein de son laboratoire ainsi que pour avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire.*

*Je suis très heureuse de pouvoir exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur **J.M. Gras**, Ingénieur EDF, initiateur de mon sujet de thèse, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir porté autant d'intérêt à mon travail. Je lui suis très reconnaissante d'avoir participé au jury.*

*J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur **H. Doubre**, Directeur de recherche au CNRS, pour avoir accepté de présider le jury.*

*Je prie Monsieur **J. Meyer**, Professeur à l'Université Lyon I, de trouver l'expression de ma gratitude pour avoir participé au jury.*

*Je suis heureuse de pouvoir remercier Monsieur **T. Petit**, Ingénieur CEA, pour la lecture attentionnée de mon manuscrit, ses remarques constructives et le temps qu'il m'a consacré. Je lui suis très reconnaissante d'avoir participé au jury.*

*Je suis heureuse de pouvoir exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur **D. Davesne**, Maître de Conférence à l'Université Lyon I, sans qui la partie modélisation de mon travail n'aurait pas existée et qui m'a apporté un encouragement et un soutien constant durant mon travail.*

*Je suis reconnaissante à Monsieur **P. Sainsot**, d'avoir été à l'origine du programme d'extraction des coefficients de diffusion.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame **N. Chevarier**, Professeur à l'Université Lyon I, pour les discussions fructueuses que nous avons eues.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madame **N. Millard-Pinard** pour sa gentillesse et sa bonne humeur.*



Je tiens à remercier tout particulièrement les ingénieurs qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Tout d'abord **Jean Claude Duclot**, notre "bricoleur maison", sans qui le banc d'hydruration n'aurait pas vu le jour. Merci pour votre aide quotidienne et votre gentillesse.

Ensuite les trois hommes sans qui cette foutue machine ne ronronnerait pas à l'heure actuelle ! Je veux parler du maître du 2 MeV **Yves Champelovier**, du maître du 4 MeV **Alain Gardon** et enfin du maître des implanteurs **André Plantier**. Je me rappelle les moments passés à laver, rincer et sécher ces 800 baguettes, à implanter l'iode radioactif, à chercher le faisceau introuvable puisque la vanne était fermée, à régler ce faisceau enfin retrouvé, à parler dans l'interphone, à manger à côté du 4 MV ou de l'implanteur... en résumé, ces moments passés avec vous resteront pour moi les plus agréables. Merci pour tout.

Je remercie vivement toutes les personnes des laboratoires extérieurs qui ont effectué des analyses ou qui m'ont accueillie pour réaliser des expériences. Je veux parler de Madame **M.Blatt** et de son équipe (**Jean-Pierre, Chantal et Giloux**) du centre EDF des Renardières ; de Monsieur **P.Delichère** de l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Lyon ; de Madame **C.Dubois** du Laboratoire Physique de la Matière de l'INSA de Lyon ; de Monsieur **H.Faust** de l'Institut Laue Langevin de Grenoble ; de Monsieur **H.Jaffrezic** de l'Ecole Centrale de Lyon ; de Monsieur **T.Sauvage** et de son équipe du Centre d'Etude et de Recherche par Irradiation d'Orléans.

Je tiens également à remercier **François Rochigneux** pour son aide et tous les personnes des différents services techniques et administratifs de l'Institut pour leur gentillesse et leur contribution : **Chrystèle Mottin, Pierre Rico, Sylvie Florès, Zlatko Hernaus, ...**

Passons maintenant à mes compagnons de route.

Mes deux copines, les coeurs de Daho (ouh ! ouh !) je veux parler de **Clotilde et Karine**. On peut dire que nous avons partagé pas mal de chose, pour n'en citer quelques unes : un bureau, un PC, une tigette, un thermocouple, une polisseuse (jamais les papiers, Karine refusait !), une carte d'azote, un accélérateur, un calendrier de l'avent... ; encore plus agréable trois cafés et un repas tous les jours ; mais encore, encore, plus agréable toutes ces manip et leurs aléas : l'ILL avec son sas, sa brique sur le pied, son tube puzzle et ses phénomènes paranormaux. Le 4 MeV avec toutes ces longues nuits, cette silhouette étrange au fond du couloir, le bruit des pompes, le remplissage de l'azote. Le Van de Graaff d'Orléans avec son vigile qui ferme les portes, son Mc Donald's juste à côté, son superbe goniomètre. Merci d'avoir toujours répondu présentes quand j'ai eu besoin d'aide, de conseils ou tout simplement de parler (ma caractéristique à moi !). Merci pour tout les filles. Vous allez me manquer !

**Christelle**, la tornade. Quand vous mangez avec elle, évitez le taboulé si vous ne voulez pas en être couvert. Merci pour toutes les nuits passées avec moi au 4 MeV et

*pour toutes ces discussions qui nous redonnaient la pêche. Sois forte ma belle, on va y arriver! Il ne faut quand même pas oublier sa moitié **Wil** qui a supporté nos discussions de pipellettes, quel courage! Merci d'avoir ouvert le chemin des adeptes de power point qui nous a fait connaître la gloire.*

***Flavien**, l'homme fort qui peut déplacer tout ce que vous voulez! Très pratique! Mais aussi très sympathique. Je n'oublierai pas ces discussions très enrichissantes où ton seul but était de m'énerver!*

***Philippe**, mon initiateur aux joies de la RBS et de son dépouillement.*

***Sylvain**, pour son humour, ses appréciations sur ma cuisine, et tous les bons moments passés autour d'un verre de bon vin.*

***Christophe**, le marin depuis peu, l'excellentissime chef-cuisto du cassoulet et des moules à Miribel (il y a cru et il l'a fait!) et mon informaticien du mois d'août.*

***Noël**, mon sauveur et mon confesseur de tous les jours. Merci à tous les deux pour tous ces moments partagés et pour votre aide quotidienne.*

*N'oublions pas la machine à café qui déverse des litres de breuvage délicieux chaque jours et toutes les personnes qui vont avec : **Céline** ; **Eric C.**, demandez lui de vous raconter l'histoire des moutons à poils laineux! ; **Eric S.**, l'homme le plus performant dans les blagues nulles ; **Gérald** ; **Nabil** ; **Nathalie** ; **Nicolas** ; **Olivier**, le surdoué en FET et en TRIG ; **Maryvonne** ; **Steve**...*

*Nombreuses sont les personnes qui durant ces trois années m'ont changé les idées et m'ont redonné du courage.*

***Béné** pour nos exploits sportifs en natation et nos discussion de fille grandement philosophiques, **David** pour sa colombelle et ses blagues sur les blondes (très drôles), **Charly** pour son talent de cuisinier italien et ses tee-shirts moulants de gino, **Guillaume H.** pour ses bons petits plats du mois d'août, **Guillaume S.** pour sa défaite au booling, **Footix** pour ses pancakes volants.*

***Ma mère** et **mon père** parce que tout ca c'est un peu grâce à eux, **ma soeur** pour ses " Carlot, tu es une gagnante! ", et le reste de **ma famille** pour avoir été là (même du Gabon).*

*Et je finirai par **Bob**, qui m'a donné la plus grande preuve d'amour en me supportant comme il l'a fait durant ces trois années.*



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 Contexte de l'étude</b>	<b>15</b>
1.1 Les réacteurs nucléaires à eau pressurisée . . . . .	15
1.1.1 Le matériau de gainage . . . . .	16
1.1.2 Evolution de la gaine en réacteur . . . . .	19
1.2 Aval du cycle électronucléaire . . . . .	23
1.2.1 Transport et entreposage sous eau du combustible utilisé . . . . .	23
1.2.2 Devenir du combustible utilisé . . . . .	24
Bibliographie . . . . .	29
<b>2 Caractérisation des matériaux de l'étude</b>	<b>31</b>
2.1 Caractérisation du zirconium et du Zircaloy-4 . . . . .	31
2.2 Evolution du matériau au cours des recuits sous vide . . . . .	33
2.2.1 Evolution de la taille des grains . . . . .	33
2.2.2 Dissolution de la couche d'oxyde de surface et oxydation du zirconium	35
2.3 Caractérisation des hydrures de zirconium . . . . .	44
2.3.1 Les hydrures de zirconium . . . . .	44
2.3.2 Elaboration des échantillons hydrurés . . . . .	45
2.3.3 Caractérisation des hydrures élaborés par chargement gazeux . . . . .	49
2.4 Synthèse de la caractérisation des matériaux de l'étude . . . . .	52
Bibliographie . . . . .	55
<b>3 Migration de l'iode dans le zirconium</b>	<b>59</b>
3.1 Méthodologie de notre étude . . . . .	59
3.1.1 Implantation ionique de l'iode stable et radioactif . . . . .	59
3.1.2 Etude de la migration de l'iode stable et radioactif . . . . .	61
3.1.3 Modélisation de l'évolution des profils de distribution et de la perte en iode . . . . .	61

3.2	Analyse du comportement de l'iode stable dans le zirconium . . . . .	66
3.2.1	Résultats expérimentaux de l'évolution du profil de concentration et du pourcentage de perte en iode par RBS . . . . .	66
3.2.2	Analyse du relâchement rapide en iode stable . . . . .	72
3.2.3	Analyse de la diffusion de l'iode stable dans le zirconium . . . . .	74
3.3	Analyse du comportement de l'iode radioactif dans le zirconium . . . . .	80
3.3.1	Méthode de détermination du pourcentage de perte en iode radio- actif $^{131}\text{I}$ par spectroscopie gamma . . . . .	81
3.3.2	Résultats expérimentaux des pourcentages de perte en iode radioactif	82
3.3.3	Détermination de la constante de vitesse de relâchement de l'iode radioactif $^{131}\text{I}$ dans le zirconium . . . . .	83
3.3.4	Détermination des coefficients de diffusion de l'iode radioactif $^{131}\text{I}$ dans le zirconium . . . . .	85
3.4	Synthèse des résultats . . . . .	86
	Bibliographie . . . . .	89
<b>4</b>	<b>Influence des joints de grains, des éléments d'alliage et des hydrures sur la diffusion de l'iode dans le zirconium</b>	<b>91</b>
4.1	Influence des joints de grains . . . . .	91
4.2	Influence de la présence d'éléments d'alliage . . . . .	92
4.3	Influence de la présence d'hydrures dans le zirconium polycristallin . . . .	94
4.3.1	Influence d'un précuit sous vide . . . . .	94
4.3.2	Influence de la présence d'hydrures . . . . .	97
4.4	Synthèse des résultats . . . . .	100
<b>5</b>	<b>Site d'accueil de l'iode dans le zirconium : approche par des calculs ab initio</b>	<b>103</b>
5.1	Cadre théorique . . . . .	103
5.1.1	Systèmes noyaux - électrons . . . . .	103
5.1.2	La théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	105
5.2	Résolution numérique : principe du code . . . . .	107
5.2.1	Approximation locale de la densité . . . . .	107
5.2.2	Approximation du gradient généralisé . . . . .	107
5.2.3	Les bases d'ondes planes . . . . .	108
5.2.4	Pseudo-potentiels . . . . .	108
5.3	Calculs réalisés sur le zirconium . . . . .	110
5.3.1	Construction du pseudo-potential du zirconium . . . . .	111
5.3.2	Test de transférabilité pour l'atome seul . . . . .	111
5.3.3	Test de transférabilité pour le cristal . . . . .	112

5.4	Calculs réalisés sur l'iode . . . . .	119
5.5	Insertion d'un atome d'iode en site substitutionnel et interstitiel dans un cristal de zirconium . . . . .	121
5.5.1	Résultats numériques . . . . .	123
5.6	Influence de la présence d'oxygène sur le site de fixation substitutionnel de l'iode . . . . .	127
5.6.1	Calculs réalisés sur l'oxygène . . . . .	127
5.6.2	Influence de la présence d'oxygène en site octaédrique sur l'énergie d'incorporation d'un atome d'iode en site substitutionnel dans le zirconium . . . . .	128
5.7	Synthèse des résultats . . . . .	128
	Bibliographie . . . . .	131
<b>6</b>	<b>Synthèse et Discussion</b>	<b>135</b>
6.1	Comportement de l'iode dans le zirconium . . . . .	135
6.1.1	Le relâchement rapide . . . . .	136
6.1.2	La phase diffusionnelle . . . . .	138
6.2	Comportement de l'iode dans le Zircaloy-4 . . . . .	143
6.3	Comportement de l'iode dans du zirconium hydruré . . . . .	143
6.3.1	Relâchement rapide . . . . .	144
6.3.2	Diffusion . . . . .	144
	Bibliographie . . . . .	145
	<b>Conclusion</b>	<b>149</b>
<b>A</b>	<b>Méthodes nucléaires d'analyse</b>	<b>151</b>
A.1	Rétrodiffusion élastique coulombienne : analyse RBS . . . . .	151
A.1.1	Identification en masse de l'élément de la cible . . . . .	151
A.1.2	Perte d'énergie . . . . .	152
A.1.3	Analyse quantitative . . . . .	154
A.1.4	Optimisation de l'analyse . . . . .	155
A.2	Détection par ions de recul couplée à un filtre électromagnétique : analyse ERD E×B . . . . .	157
A.2.1	Principe . . . . .	157
A.2.2	Utilisation d'un faisceau d'hélium de 2,5 MeV . . . . .	159
	Bibliographie . . . . .	161
	<b>Liste des figures</b>	<b>167</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>170</b>



# Introduction

Dans le cœur des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), le combustible nucléaire est placé à l'intérieur d'une gaine en alliage de zirconium, appelé Zircaloy-4. Le combustible nucléaire et les gaines constituent les crayons combustibles. La face externe de ces derniers est en contact permanent avec l'eau du circuit primaire, dont la température et la pression sont respectivement de 320°C et 10 à 15 MPa. Ce milieu corrosif conduit, d'une part, à la formation d'une couche d'oxyde de zirconium, et d'autre part, à une libération d'hydrogène dont une partie diffuse tout d'abord dans l'oxyde puis dans le métal. Lorsque la quantité d'hydrogène absorbée par le métal est supérieure à la limite de solubilité à la température de fonctionnement, l'hydrogène précipite sous forme d'hydruure de zirconium. La face interne de la gaine, quant à elle, est en contact avec le combustible. Ceci conduit, d'une part, à une oxydation de la gaine sur une épaisseur de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  et d'autre part, à une contamination en actinides. Il existe également une contamination en produits de fission implantés par recul et en produits d'activation résultants de réactions capturantes de neutrons avec les éléments constituant la gaine.

Les crayons restent, à l'heure actuelle, 4 à 5 ans en réacteur puis sont entreposés en piscine sur le site du réacteur. Ensuite, ils sont sortis du réacteur pour être acheminés vers le site de retraitement de la Hague. Le transport des combustibles irradiés se fait en château à sec, sous atmosphère inerte d'azote ; la température est supérieure à 400°C. Le combustible usé qui arrive à la Hague n'est pas retraité en totalité. En effet, la politique d'égalité des flux de plutonium retenue par EDF est la suivante : ne sont retraités que les combustibles  $\text{UO}_2$  dont le plutonium peut être recyclé dans les REP. De plus, les combustibles MOX usés ne sont pas retraités. Ceci conduit à prolonger l'entreposage du combustible usé excédentaire, vraisemblablement sur une longue durée. La France possède de l'expérience en entreposage sous eau puisqu'il est pratiqué depuis plus de vingt ans. A l'heure actuelle, tous les combustibles usés, même ceux qui ne seront pas retraités sont entreposés sous eau dans les piscines de la Hague. La France envisage un entreposage à sec pour prendre le relais de celui sous eau. De nombreuses études sont nécessaires pour déterminer la faisabilité d'un tel entreposage. C'est dans ce cadre que notre étude s'inscrit.

Parmi tous les radioéléments contaminant la gaine, nous nous sommes intéressés à l'iode 129 qui est un produit de fission à vie longue ( $T=16 \times 10^6$  années) et de forte radio-toxicité. Il pose problème au niveau de l'entreposage à long terme en cas de relâchement dans la biosphère. La sécurité des sites d'entreposage reposera sur un système de barrières de confinement : la première la gaine en Zircaloy-4 et la deuxième soit l'eau dans le cas



d'un entreposage sous eau, soit le conteneur en acier dans le cas d'un entreposage à sec. Pour notre part, nous nous sommes intéressés à l'efficacité de rétention de la gaine vis à vis de l'iode. L'un des phénomènes pouvant être responsable d'un relâchement de radioéléments est la diffusion thermique. C'est pourquoi nous avons étudié la diffusion de l'iode dans la gaine de combustible. Du fait que les gaines sont hydrurées, nous avons également regardé l'influence de la présence d'hydrures sur cette diffusion.

Le premier chapitre présente le contexte de notre étude. Il rassemble une description d'un réacteur à eau pressurisée et de l'évolution de la gaine pendant le fonctionnement. Il présente également l'aval du cycle électronucléaire et les solutions envisagées pour les crayons de combustibles usés.

Le deuxième chapitre présente la caractérisation des matériaux d'étude (zirconium polycristallin et monocristallin, Zircaloy-4) et leurs évolutions au cours des recuits sous vide. Nous exposons également le protocole d'hydruration que nous avons mis au point pour fabriquer des échantillons de zirconium polycristallin hydrurés à différentes teneurs.

Le troisième chapitre rassemble tous les résultats expérimentaux de la diffusion thermique de l'iode dans le zirconium polycristallin obtenus durant ce travail. Il se divise en quatre parties. La première est consacrée à une synthèse bibliographique des études de diffusion réalisées sur le zirconium et ses alliages. La deuxième présente la méthodologie que nous avons suivie. Dans ce travail, l'iode a été introduit dans le matériau par implantation ionique en surface ( $\sim 20$  nm). Deux domaines de concentration significativement différents ont été étudiés ; tout d'abord des concentrations pondérales en iode stable  $^{127}\text{I}$  ( $10^{16}$  at.cm $^{-2}$ ), et enfin, des concentrations très faibles en iode radioactif  $^{131}\text{I}$  ( $10^9$  at.cm $^{-2}$ ). Les matériaux implantés ont ensuite été recuits sous vide secondaire afin d'étudier la diffusion thermique de l'iode. Tous les résultats expérimentaux sont présentés dans les deux dernières parties de ce chapitre.

Le quatrième chapitre présente l'étude de la diffusion de l'iode dans d'autres matériaux : le zirconium monocristallin, le Zircaloy-4 et le zirconium polycristallin hydruré. La comparaison de ces études avec celle réalisée sur le zirconium polycristallin permet de mettre en évidence l'influence des joints de grains, des éléments d'alliage et de la présence d'hydrure.

Le cinquième chapitre est consacré à une approche par calcul *ab initio* du site de fixation préférentiel de l'iode dans le réseau hexagonal compact du zirconium. Tous les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, avec une approche pseudo-potentielle. Ce chapitre est composé de cinq parties. Les deux premières parties rassemblent le formalisme théorique et le principe du code que nous avons utilisé. Les deux parties suivantes présentent les calculs réalisés sur le zirconium et sur l'iode respectivement. La cinquième est consacrée aux résultats obtenus pour l'énergie de formation d'une lacune de zirconium et pour les énergies d'impureté et d'incorporation d'un atome d'iode en position substitutionnelle ou interstitielle dans le zirconium. La dernière

présente l'influence de la présence d'oxygène sur le site de fixation préférentiel.

Le sixième chapitre est une synthèse de tous les résultats obtenus durant ce travail et une discussion sur les mécanismes de diffusion mis en jeu pour le système iode-zirconium.



# Chapitre 1

## Contexte de l'étude

Ce chapitre a pour but de situer le contexte de notre étude. Après une brève description du fonctionnement d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée, nous suivrons le parcours des gaines de combustible depuis le cœur du réacteur, en passant par leur transport vers la Hague, jusqu'aux différentes options, le recyclage ou l'entreposage. Nous exposerons également l'évolution de la gaine, sa corrosion et sa contamination en radioéléments tout au long de ce parcours.

### 1.1 Les réacteurs nucléaires à eau pressurisée

Découverte en 1938 et contrôlée en 1942 dans la première pile expérimentale, la fission du noyau d'uranium est utilisée dans un but énergétique pour la première fois en 1955 pour produire l'énergie motrice du premier sous-marin nucléaire. C'est en 1977 que Framatome construit la première centrale électrique française adoptant la technologie REP (Réacteur à Eau Pressurisée). A l'heure actuelle la France est dotée de 58 REP.

Un réacteur nucléaire à eau pressurisée schématisé par la Figure 1.1, comprend essentiellement :

- un cœur à base de combustible, qui contient les éléments lourds fissiles,
- un modérateur jouant le rôle de ralentisseur de neutrons,
- un caloporteur permettant d'évacuer la chaleur produite au sein du combustible.

Le réacteur est toujours associé à des équipements non nucléaires qui assurent l'évacuation et la transformation de l'énergie. Le transfert de chaleur se fait par un cycle indirect. Le caloporteur ou fluide primaire, transfère sa chaleur à l'eau du circuit secondaire dans des échangeurs de chaleur appelés générateurs de vapeur. Par la suite, la vapeur produite entraîne une turbine qui produit l'électricité.

L'eau sert de fluide caloporteur et de modérateur. Le cœur du réacteur est composé d'assemblages décrits dans la Figure 1.2. Ils sont constitués de 264 crayons de combustible. Ces derniers renferment un empilement de pastilles de combustible. Le combustible est

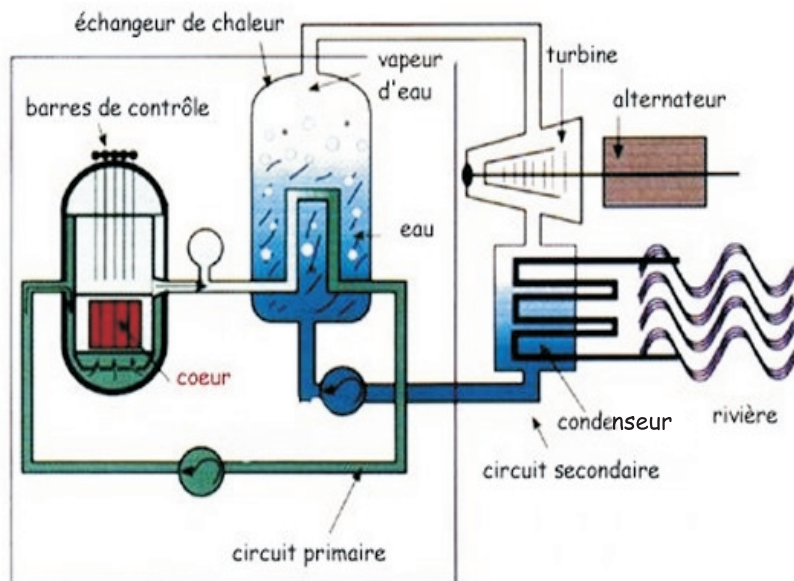


FIG. 1.1: Schéma d'un réacteur à eau pressurisée.

constitué, soit d'oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  enrichi entre 3,25 et 4,5 % en  $^{235}\text{U}$ , appelé combustible UOX, soit d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ , appelé combustible MOX. La gaine du crayon combustible, en Zircaloy-4, constitue la première barrière de confinement du combustible, des actinides et des produits de fission et doit, à ce titre, conserver son intégrité durant les périodes de service et de entreposage du crayon. En service, elle doit également assurer l'évacuation de l'énergie thermique produite par la fission, vers le caloporteur. Dans la partie supérieure du crayon, se trouve un ressort qui permet de maintenir en place la colonne de combustible et de créer un volume libre pour l'expansion des gaz de fission. Pour améliorer l'échange de chaleur entre le combustible et la gaine, l'élément combustible est rempli d'hélium à une pression supérieure à 2,5 MPa ; à chaud, la pression interne est comprise entre 5 et 7,5 MPa. Ceci permet également de contrebalancer en partie l'effet de la pression externe du caloporteur (10 à 15 MPa) sur la gaine.

### 1.1.1 Le matériau de gainage

Le matériau de gainage doit être transparent aux neutrons, présenter de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion par l'eau. C'est dans ce contexte que le zirconium a été choisi comme matériau de base des gaines. En effet, ce matériau possède les propriétés suivantes [Decours 90] :

- une très faible absorption des neutrons thermiques  $\sigma = 0,185$  barn (pour des neutrons thermiques de 0,025 eV),
- une bonne résistance mécanique aux températures de fonctionnement,

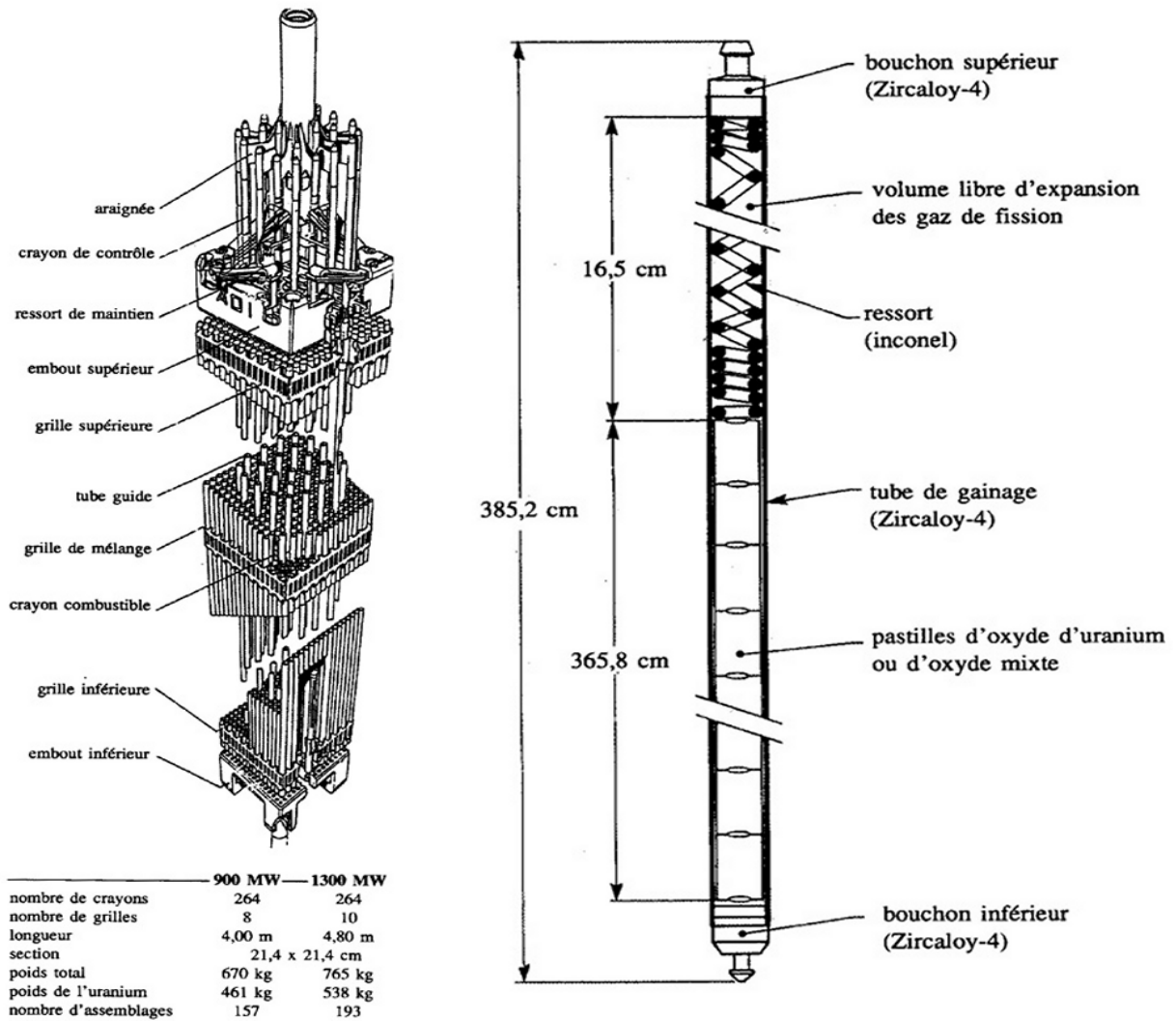


FIG. 1.2: Assemblage et crayon de combustible d'un réacteur à eau pressurisée [Bailly 96].

- une très haute résistance à la corrosion par l'eau à haute température,
- une bonne conductibilité thermique ( $22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $300^\circ\text{C}$ ),
- un très faible coefficient de dilatation thermique ( $5,89 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ),
- une bonne stabilité de ces caractéristiques sous irradiation.

Le zirconium, de numéro atomique 40, constitue avec le titane et l'hafnium le groupe IV du tableau périodique. Son point de fusion est situé à  $1840^\circ\text{C}$ . A haute température ( $T > 864^\circ\text{C}$ ), il présente une structure cubique centrée ( $a=0,354 \text{ nm}$ ) phase  $\beta$  et à basse température ( $T < 864^\circ\text{C}$ ), il présente une structure hexagonale compacte ( $a=0,323 \text{ nm}$  et  $c=0,515 \text{ nm}$  d'où  $c/a=1,593$ ) phase  $\alpha$ .

Afin d'améliorer sa résistance à la corrosion, on a ajouté au zirconium des éléments d'alliage. Les nuances employées diffèrent suivant les pays et les types de réacteur. Le Tableau 1.1 donne la composition des différents alliages utilisés dans les principaux types de réacteurs nucléaires.

Eléments d'alliage % masse	Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zr-1Nb	Zr-2.5Nb
Sn	1,2-1,7	1,2-1,7	-	-
Fe	0,07-0,2	0,18-0,24	-	-
Cr	0,05-0,15	0,07-0,13	-	-
Ni	0,03-0,08	-	-	-
Nb	-	-	1	2,4-2,8
O	0,1-0,14	0,1-0,14	0,09-0,13	0,09-0,13
Utilisation	REB ou CANDU	REP	VVER	CANDU

*REB : Réacteur à Eau ordinaire Bouillante,*

*REP : Réacteur à Eau Pressurisée ,*

*VVER : Equivalent soviétique du REP,*

*CANDU : CANadian Deuterium Uranium.*

TAB. 1.1: Caractéristiques des matériaux de gainage. Norme ASTM B 350.90 [Lemaignan 94].

A la fin des années cinquante, l'optimisation des propriétés mécaniques et de la résistance à la corrosion des alliages de zirconium a conduit au Zircaloy-1 (Zr-Sn). Ce dernier fut remplacé par le Zircaloy-2 (Zr-Sn-O-Fe-Cr-Ni) qui présentait une bien meilleure résistance à la corrosion. Dans cet alliage, le nickel a été identifié comme responsable d'une absorption d'hydrogène importante, rédhibitoire pour une application en REP. Sa suppression ainsi que son remplacement par le fer conduisirent au développement du Zircaloy-4 (Zr-Sn-O-Fe-Cr), qui est actuellement utilisé pour la réalisation des assemblages à l'exception des embouts. La présence d'étain et d'oxygène améliore la résistance mécanique tandis que la résistance à la corrosion est améliorée par l'ajout de fer, de chrome et également d'étain.

Le Zircaloy-4 se caractérise par une matrice  $\alpha$ -Zr, de structure hexagonale compacte, contenant de l'étain et de l'oxygène en solution solide. L'étain se trouve en substitution alors que l'oxygène se trouve en position interstitielle dans les sites octaédriques. Ces deux éléments ont un effet alphagène puisqu'ils augmentent la température de transition  $\alpha \rightarrow \beta$ . Les autres éléments d'addition (Fe et Cr) sont pratiquement insolubles dans la matrice et se retrouvent à l'état de précipités intermétalliques de type  $\text{Zr(Fe,Cr)}_2$ . Ils sont répartis de façon aléatoire à l'intérieur des grains et dans les joints de grains. Le fer et le chrome sont des éléments bétagènes : ils diminuent la température de transition  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Deux états métallurgiques peuvent être obtenus pour le Zircaloy suivant la température du dernier recuit thermique :

- Recuit entre 550°C et 600°C, le matériau est recristallisé. Il présente une microstructure équiaxe. Il contient des précipités à base de fer et de chrome aux joints de grains et à l'intérieur des grains. Cet état recristallisé est utilisé pour les tubes guides de l'assemblage.
- Recuit à une température inférieure, l'alliage est détendu. Les grains sont allongés selon la direction du dernier laminage et la densité de dislocations est assez forte. L'alliage utilisé en réacteur comme gainage est détendu car il présente de meilleures propriétés mécaniques.

### 1.1.2 Evolution de la gaine en réacteur

En service dans un réacteur nucléaire, la gaine est soumise sur sa face externe à l'action de l'eau du caloporteur (320°C sous 10 à 15 MPa de pression) à laquelle sont ajoutés de la lithine ( $\text{LiOH}$ ), qui permet de maintenir un pH de 6,9 à 7,2, de l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), ayant la propriété de capturer des neutrons, et de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) afin de recombinaison les espèces oxydantes (radicaux  $\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ) produites par la radiolyse de l'eau. Ce milieu provoque une oxydation et une hydruration de la gaine. Sur sa face interne, celle-ci est soumise à une oxydation par le combustible ainsi qu'à l'action des produits de fission corrosifs tels que l'iode ou le césium. Elle est également contaminée en actinides. De plus, elle subit dans son intégralité une forte irradiation neutronique qui provoque l'activation neutronique de certains éléments composant la gaine. La Figure 1.3 représente une coupe schématique de la gaine et de son milieu environnant.

#### a) Oxydation de la face externe de la gaine

Dans un réacteur nucléaire à eau pressurisée, la corrosion par l'eau conduit à des effets analogues à ceux observés en dehors d'un réacteur, bien que plus rapides (de trois à cinq fois). L'accélération de la corrosion de la gaine a longtemps été attribuée à la présence de radicaux libres provenant de la radiolyse de l'eau. Des travaux récents [Blat 95, Blat 97] montrent que la précipitation d'hydrures dans la région de l'interface métal-oxyde provoque une accélération importante de la cinétique de corrosion.

Au début de la vie d'une gaine, il se forme une couche de zircone (oxyde de zirconium :



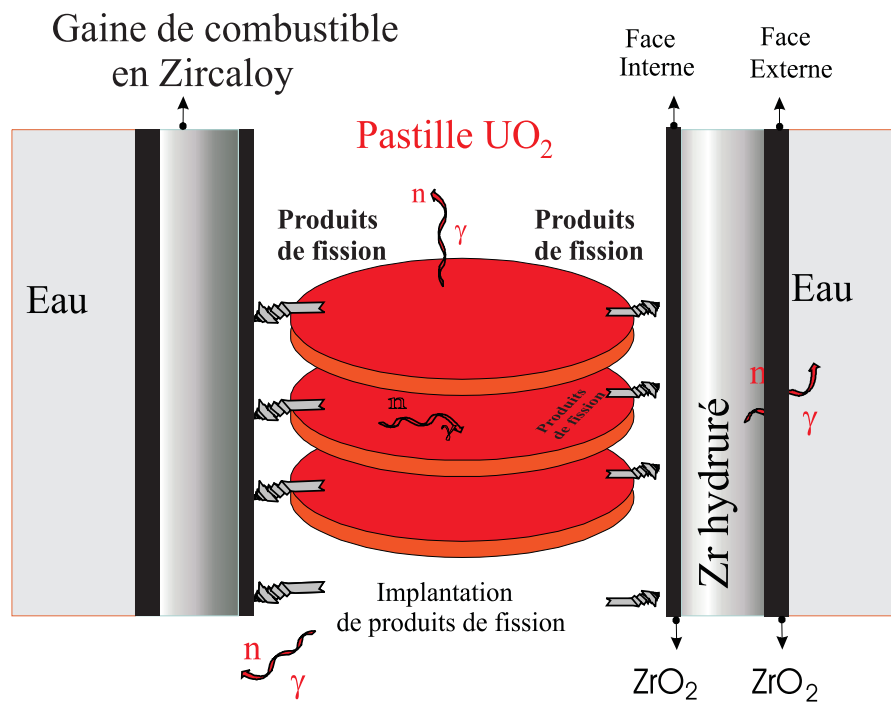


FIG. 1.3: Coupe schématique de la gaine et de son milieu environnant.

ZrO<sub>2</sub>) dont l'épaisseur croît avec le temps selon une loi de type cubique ou parabolique : l'épaisseur d'oxyde est proportionnelle à  $t^{1/n}$ , l'exposant  $n$  variant entre 2 et 3. A partir d'une épaisseur comprise entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ , il y a un changement de la cinétique de corrosion. Celle-ci devient alors linéaire. A partir d'une épaisseur comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ , il se produit une seconde transition à partir de laquelle la cinétique toujours linéaire s'accélère (d'un facteur de 2 à 4). L'oxydation est un facteur limitant le temps d'utilisation des crayons combustibles dans le réacteur. Les autorités de sûreté ont fixé comme limite de corrosion admissible une épaisseur de zircône de 100  $\mu\text{m}$ .

### b) Hydruration de la gaine

Lors du processus d'oxydation du zirconium, la réduction de l'eau libère de l'hydrogène. La majeure partie de cet hydrogène est relâchée dans l'eau, mais une faible partie (10 à 20 %) est incorporée dans le métal après avoir traversé la couche de zircône. La vitesse de diffusion de l'hydrogène dans la zircône est particulièrement faible. En effet le coefficient de diffusion varie entre  $10^{-11}$  et  $10^{-13} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 400°C selon les études [Katamian 89]. Cet oxyde joue alors le rôle de barrière à l'incorporation de l'hydrogène. Cependant, la possibilité de diffusion par les joints de grains de la zircône et par les précipités  $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$  n'est pas à éliminer. Une fois que l'hydrogène a traversé la couche d'oxyde, la migration est beaucoup plus rapide ( $D_{\text{H dans Zr}} = 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) à 400°C [Aufre 97, Kearns 72]. Dans le Zircaloy-4, la solubilité de l'hydrogène est de l'ordre de 100 ppm massique à 350°C [Kearns 67]. Au delà de la limite de solubilité, l'hydrogène précipite sous forme d'hydrures. La Figure 1.4 présente la distribution des hydrures dans une gaine irradiée cinq cycles en REP. Les hydrures se présentent sous la forme de longs filaments constitués de nombreuses petites plaquettes et sont orientés circonférentiellement. Les trois facteurs suivants cités par ordre d'importance influencent l'orientation des hydrures :

- la texture du matériau,
- l'orientation des joints de grains : les hydrures précipitent préférentiellement aux joints de grains.
- les contraintes : les plaquettes tendent à se développer dans le plan perpendiculaire à la contrainte appliquée.

Pour le bon fonctionnement mécanique de la gaine, il est préférable que les hydrures soient orientés circonférentiellement c'est à dire parallèlement à la contrainte en service. Dans les gaines en Zircaloy-4 détendu, ceci est obtenu, en conditions normales de fonctionnement, par une orientation correcte de la texture. De plus, on observe une accumulation d'hydrures près de la face externe car l'hydrogène migre dans le métal du côté le plus froid. Aux températures d'irradiation (340°C), les hydrures sont ductiles et ne contribuent pas à la fragilisation de la gaine, mais, à froid, lorsque la solubilité est inférieure à 1 ppm et que les hydrures sont fragiles, une concentration excessive en hydrogène absorbé peut conduire à une fragilité mécanique de la gaine, celle-ci peut être à l'origine de la rupture, notamment lors des manipulations en piscine des crayons usagés. De plus, l'hydrogène est un élément stabilisateur de la phase  $\beta$  du zirconium, il peut donc diminuer

significativement la température de transition de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  du zirconium. Ceci peut avoir des conséquences graves, notamment lors d'une perte accidentelle de réfrigérant : le fluage important du zirconium  $\beta$  provoquerait une déformation de la gaine pouvant éventuellement empêcher la circulation d'eau entre les crayons. Les instances de sûreté ont fixé la teneur maximale admissible en hydrogène dans les gaines des REP à 600 ppm massique (5,5% at).

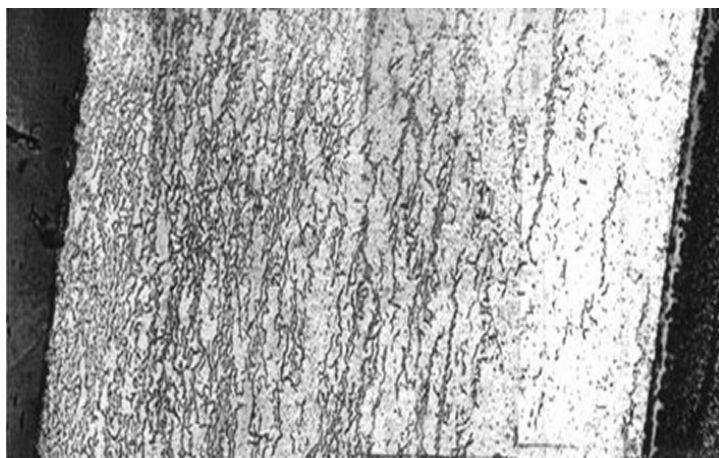


FIG. 1.4: Coupe transverse d'une gaine hydrurée (après cinq cycles annuels d'irradiation en REP). La face externe se trouve à gauche et la face interne à droite [Bailly 96].

### c) Contamination en radioéléments de la gaine

La gaine est contaminée par trois sortes de radioéléments : les produits de fission résultant de la fission du combustible et les produits d'activation et actinides [Lefèvre 86] provenant des collisions capturantes des neutrons avec les éléments de la gaine et du combustible respectivement.

- Les produits de fission : la fission des nucléides fissiles ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ) donne naissance à des radionucléides appelés produits de fission. Ils ont des nombres de masse allant de 75 à 160. La très grande majorité se situe entre les masses 85 et 100 pour les légers ; 135 et 145 pour les plus lourds comme le montre la Figure 1.5.

La fission d'un atome s'accompagne d'un dégagement d'énergie d'environ 200 MeV : 80% de cette énergie se retrouve sous forme d'énergie cinétique des produits de fission, en moyenne 65 MeV pour le produit de fission lourd et 95 MeV pour le léger. Une partie de ces produits de fission va s'implanter dans la gaine. Certains ont de longues périodes comme le zirconium 93 ( $T=1,5 \times 10^6$  années), le césium 135 ( $T=2 \times 10^6$  années) ou encore l'iode 129 ( $T=16 \times 10^6$  années). M. Frégonèse [Frégonèse 97] a déterminé par simulation numérique, le profil d'implantation de l'iode dans la gaine de combustible (voir Figure 1.6). Elle a estimé une dose d'iode implanté de  $9,8 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$  après deux cycles REP dont  $9,7 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$  d'iode

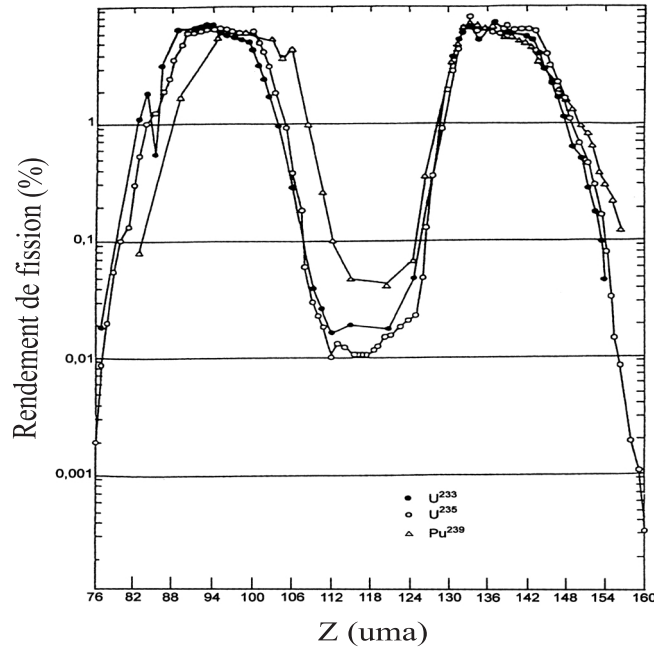


FIG. 1.5: Rendement de fission.

stable et  $1 \times 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> d'iode radioactif (essentiellement de l'iode 131). Le profil de répartition des ions implantés a une profondeur maximale de 7,5  $\mu$ m.

- Les produits d'activation : le zirconium ainsi que les impuretés et les éléments d'alliage du Zircaloy-4 sont activés par capture neutronique. Cette contamination en produits d'activation se réalise sur toute l'épaisseur de la gaine. Parmi ces produits d'activation, certains ont des périodes très longues. Notamment le  $^{59}Ni$  ( $T=8 \times 10^4$  années), le  $^{94}Nb$  ( $T=2 \times 10^4$  années) ou encore le  $^{93}Zr$  ( $T=1,5 \times 10^6$  années).
- Les actinides : la transmutation des isotopes 235 et 238 de l'uranium par capture successive de neutrons, conduit à des radionucléides de masses atomiques supérieures, émetteurs alpha, de longue période ( $>5000$  ans). Ceux-ci sont classés en deux groupes : les actinides majeurs :  $^{236}U$  ( $T=2,34 \times 10^7$  années) et  $^{239}Pu$  ( $T=24386$  années) et les actinides mineurs :  $^{237}Np$  ( $T=2,14 \times 10^6$  années),  $^{243}Am$  ( $T=7380$  années) et  $^{245}Cm$  ( $T=8500$  années). Ces radioéléments se retrouvent dans la gaine par diffusion lorsque la gaine est en contact avec les pastilles de combustible.

## 1.2 Aval du cycle électronucléaire

### 1.2.1 Transport et entreposage sous eau du combustible utilisé

Les modifications introduites dans l'élément combustible par les réactions nucléaires, en particulier l'appauvrissement en matière fissile, l'accumulation de produits de fission

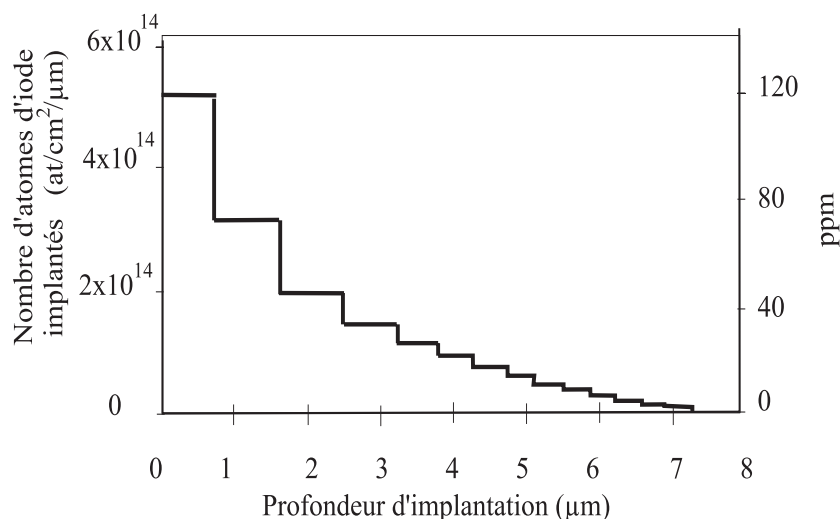


FIG. 1.6: Profil d'implantation de l'iode dans la gaine de combustible en  $\text{at.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  et en ppm atomique. [Frégonèse 97].

ainsi que d'actinides et la fragilisation (hydruration) des gaines, en limitent la durée d'utilisation. La Figure 1.7 présente la composition d'un combustible irradié déchargé d'un REP.

Au bout de quatre à cinq ans, il doit être extrait du réacteur. Le déchargement du combustible utilisé s'effectue sans changement du milieu ambiant, toutes les opérations se faisant sous eau. L'assemblage passe du cœur du réacteur à la piscine d'entreposage. Les capacités des piscines d'entreposage sur les sites des réacteurs étant limitées, les combustibles utilisés sont ensuite transportés vers l'usine de retraitement de la Hague. Le transport est réalisé sous atmosphère d'azote et la température est supérieure à  $400^{\circ}\text{C}$ . Tous les assemblages sont entreposés en piscine durant 3 à 5 ans, à une température maximale de  $40^{\circ}\text{C}$ . Cet entreposage permet d'attendre la décroissance des produits à durée de vie très courte. Deux voies sont alors possibles : soit l'ensemble des crayons est stocké tel quel, c'est le cycle ouvert ; soit le combustible est retraité, c'est le cycle fermé. La France a opté pour le retraitement du combustible utilisé afin de récupérer l'uranium et le plutonium. Mais ce retraitement ne concerne qu'une partie du combustible utilisé.

### 1.2.2 Devenir du combustible utilisé

EDF a décidé de ne retraiter que les combustibles  $\text{UO}_2$  dont le plutonium pourra être recyclé dans les REP. Cette décision conditionne le volume des combustibles retraités. La Figure 1.8 présente les flux annuels de matières nucléaires liées au fonctionnement du parc électronucléaire français produisant annuellement 400 TWhé. Ce schéma expose la

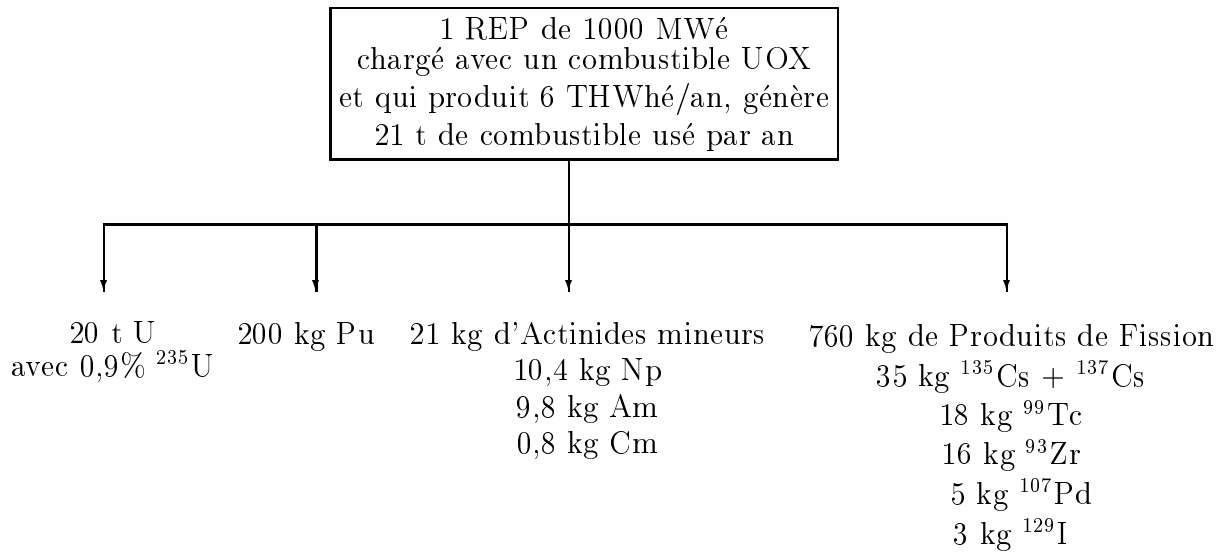


FIG. 1.7: Composition d'un combustible irradié déchargé d'un REP [Salvatores 97].

situation après 2000, qui serait caractérisée par :

- le monorecyclage du plutonium dans 135 tonnes de MOX à partir de 8,5 tonnes de plutonium issus de 850 tonnes de combustible standard à uranium enrichi,
- un monorecyclage de 110 tonnes d'uranium de retraitement.

On voit que 850 tonnes sont retraitées annuellement. Les 350 tonnes restantes, dont 135 tonnes de MOX, sont entreposées sous eau dans les piscines de la Hague. La gestion de l'aval du cycle électronucléaire est aujourd'hui un problème crucial. Il est évident que tout le combustible UOX utilisé ne sera pas retraité. En ce qui concerne le combustible MOX aucun retraitement n'a été envisagé. Il faut donc prévoir des techniques d'entreposage à sec à long terme pour les combustibles irradiés non retraités. Il devrait être effectué sous hélium ; la température sera inférieure à 400°C et diminuera au cours des années.

La loi Bataille [Bataille 97-98], votée le 30 décembre 1991, a pour objectif de pousser la communauté scientifique à poursuivre des recherches dans trois axes afin de fournir au pouvoir politique, en 2006, les éléments techniques permettant de choisir une solution. Cette loi a provoqué la concertation et la coordination des recherches entre les organismes publics concernés (CEA, CNRS) et les intervenants du cycle électronucléaire (EDF, ANDRA, COGEMA). Les trois axes de recherche sont :

- la réduction de la nocivité à long terme des déchets : la séparation des produits à vie longue et leur transmutation en produits à vie plus courte ;
- l'étude du stockage réversible en formation géologique profonde.
- le conditionnement des déchets pour un entreposage de longue durée en surface ;

C'est dans le troisième axe de recherche de la loi Bataille, que s'inscrivent les travaux sur l'entreposage à sec. Ils permettront d'évaluer la sécurité et la faisabilité d'un tel entreposage. La sécurité d'un entreposage à sec repose sur une série de barrières la première

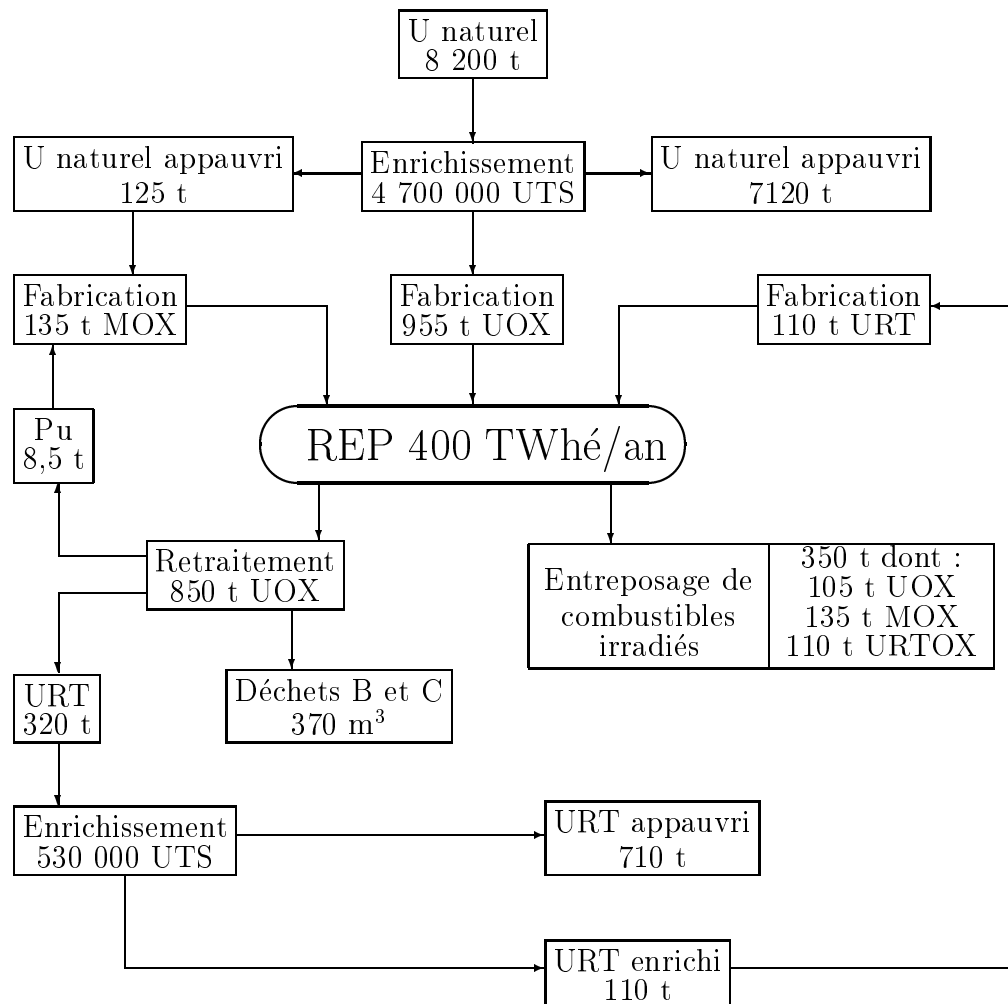


FIG. 1.8: Flux annuels dans le cycle du combustible associé au parc EDF (situation après 2000), source EDF, direction du combustible, 1996 [Schapira 97]. UTS : Unité de Travail et de Séparation, URT : Uranium de ReTraitement

étant la gaine de combustible en Zircaloy-4 et la deuxième soit l'eau dans le cas d'un entreposage sous eau, soit le conteneur en acier dans le cas d'un entreposage à sec. Si on évalue la radiotoxicité potentielle, c'est à dire intrinsèque du déchet sans considérer l'effet de barrières, ni le relâchement de la radioactivité, c'est la radiotoxicité du plutonium qui domine. Par contre si on regarde la radiotoxicité résiduelle qui est liée aux propriétés physicochimiques des différents radioéléments et des milieux de l'environnement géologique, ce sont les produits de fission iode et césium, qui dominant.

C'est pourquoi nous nous sommes attachés à l'étude de la migration thermique de l'iode dans la première barrière : la gaine de combustible. De plus, cette dernière étant hydrurée, nous avons également regardé l'influence de la présence d'hydrures sur cette migration.





# Bibliographie

- [Aufore 97] **L. AUFORE**, *Etude du transport de l'hydrogène produit lors de la corrosion des gaines d'éléments combustibles des réacteurs à eau sous pression dans la zircone et le Zircaloy-4*, Thèse Université de la Méditerranée Aix Marseille II, 1997.
- [Bailly 96] **H. BAILLY, D. MENESSIER et C. PRUNIER**, *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides*, Collection du Commissariat à l'énergie atomique, Eyrolles, Série synthèse, 1996.
- [Bataille 97-98] **C. BATAILLE et R. GALLEY**, *L'aval du cycle électronucléaire*, Rapport de l'Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques, No. 612, 1997-1998.
- [Blat 95] **M. BLAT et D. NOEL**, *Etude du rôle néfaste de l'hydrogène sur la cinétique de corrosion des alliages de zirconium*, Communication au 11ième congrès international de l'ASTM sur le zirconium dans l'industrie nucléaire, Garmisch-Partenkirchen, 11-14 septembre 1995.
- [Blat 97] **M. BLAT et J. BOURGOIN**, *Comportement à la corrosion du matériau de gainage en Zircaloy-4 : Evaluation de l'effet de l'hydruration*, Conférence internationale : Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, ANS Portland-Oregon, 2-6 mars 1997.
- [Decours 90] **J. DECOURS**, *Le zirconium, vertus et défauts*, La Revue de Métallurgie, p. 1137-1143, décembre 1990.
- [Frégonèse 97] **M. FREGONESE**, *Mécanisme de corrosion sous contrainte par l'iode dans le zirconium et le Zircaloy-4. Transposition aux conditions d'interaction pastille-gaine dans les réacteurs à eau pressurisée*, Thèse ENSPG-INPG, 1997.
- [Katamian 89] **D. KHATAMIAN, F. D. MANCHESTER**, , Journal of Nuclear Materials, Vol. 166, p. 300-306, 1989.
- [Kearns 67] **J. J. KEARNS**, *Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 22, p. 292-303 , 1967.

- [Kearns 72] **J. J. KEARNS**, *Diffusion coefficient hydrogen in alpha phase zirconium, zircaloy-2 and zircaloy-4*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 43, p. 330-338, 1972.
- [Lefèvre 86] **J. LEFEVRE**, *Les déchets nucléaires*, Collection du Commissariat à l'énergie atomique, Eyrolles, Série synthèse, 1986.
- [Lemaignan 94] **C. LEMAIGNAN et A. T. MOTTA**, *Zirconium Alloys in Nuclear Application*, Materials Science and Technology, Chap. 7, Vol. 10 B, 1994.
- [Salvatores 97] **M. SALVATORES et A. ZAETTA**, *Les déchets nucléaires : Transmutation : Physique et stratégie*, Société Française de Physique, Les Editions de Physique, Editeur R. TURLAY, 1997.
- [Schapira 97] **J. P. SCHAPIRA**, *Les déchets nucléaires : Le dossier des déchets nucléaires*, Société Française de Physique, Les Editions de Physique, Editeur R. TURLAY, 1997.

# Chapitre 2

## Caractérisation des matériaux de l'étude

Le but de ce chapitre est de caractériser les matériaux de notre étude : zirconium polycristallin, zirconium monocristallin, Zircaloy-4 et zirconium hydruré.

La résistance exceptionnelle du zirconium à la corrosion résulte de la très grande réactivité de ce métal, en particulier à sa très forte affinité pour l'oxygène. A la surface du zirconium il se forme spontanément à l'air une couche d'oxyde très fine mais très protectrice vis à vis de l'environnement. Nous caractériserons d'abord le métal, notamment la couche d'oxyde, puis son évolution au cours des recuits sous vide. Ces derniers sont nécessaires pour l'étude de la diffusion thermique de l'iode.

Lorsque la couche d'oxyde protectrice est détériorée ou dissoute, le zirconium absorbe facilement l'hydrogène. Celui-ci étant très peu soluble dans le matériau à basse température, il peut précipiter sous forme d'hydrides. Ces derniers affectent les propriétés mécaniques du zirconium, le rendant très fragile. Nous présenterons le protocole de chargement en hydrogène que nous avons élaboré afin d'hydrurer des échantillons de zirconium polycristallin. Puis nous caractériserons les hydrides de zirconium fabriqués et leur évolution au cours des recuits sous vide.

### 2.1 Caractérisation du zirconium et du Zircaloy-4

Nous avons choisi de travailler sur différents matériaux : du zirconium polycristallin et monocristallin et du Zircaloy-4. Le zirconium polycristallin provient de chez Goodfellow. Le zirconium monocristallin et le Zircaloy-4 proviennent de l'usine Zircotube d'Ugine. Les différentes impuretés et les éléments d'alliage présents sont résumés dans le Tableau 2.1. Le zirconium polycristallin est pur à 98,5% massique. Le zirconium monocristallin est pur à 99,96% massique. Le Zircaloy-4 a la composition classique de l'alliage utilisé pour la fabrication des gaines de combustible. Les échantillons des trois matériaux se présentent sous forme de plaquettes. Tous les échantillons sont polis mécaniquement suivant le même

protocole : tout d'abord, ils sont dégauchis et polis grossièrement avec des papiers abrasifs de granulométries décroissantes de 600 à 1200. Ensuite, pour un polissage plus fin, nous avons utilisé des pâtes abrasives diamantées de taille de grains décroissante, de 9 à 3  $\mu\text{m}$ . Ce protocole de polissage permet d'obtenir un poli miroir, essentiel pour les techniques d'analyse de surface que nous utilisons.

	Teneur en % massique		
	Zr	Zy-4	monocristal
C	0,01	0,01	-
N	0,004	-	-
O	0,15	0,125	0,037
Fe	0,08*	0,22	0,002
Cr	0,08*	0,11	-
H	<0,0003	-	-
Hf	0,85**	-	-
Sn	0,4**	1,45	-

\*teneur en  $Fe+Cr$ ,

\*\*teneurs déterminées par nos analyses RBS.

TAB. 2.1: Impuretés et éléments d'alliages présents dans le zirconium, le Zircaloy-4 et les monocristaux de zirconium.

Afin de connaître l'état métallurgique et la taille des grains du zirconium, nous avons observé sa surface au microscope optique après révélation chimique (45 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, 10 cm<sup>3</sup> HF, 45 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O). Une illustration de l'état de surface est présentée Figure 2.1.

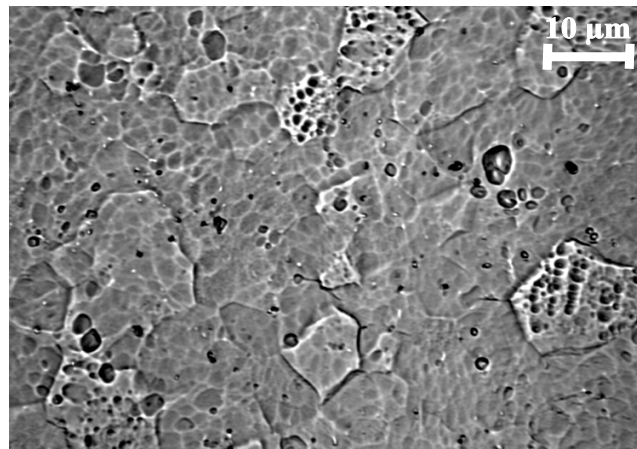


FIG. 2.1: Image obtenue au microscope optique d'un échantillon de zirconium révélaté chimiquement.

Les images obtenues montrent que le zirconium utilisé est recristallisé. La taille des

grains du zirconium polycristallin est de l'ordre de 10 à 20  $\mu\text{m}$ . Le Zircaloy-4 est également recristallisé, la taille des grains est de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ .

## 2.2 Evolution du matériau au cours des recuits sous vide

Le zirconium étant un métal très avide d'oxygène, nous avons recuit tous les échantillons sous vide secondaire ( $10^{-5}$  Pa) dans le domaine de température 400-800°C. Le banc de pompage utilisé est présenté Figure 2.2. Ce banc est entièrement réalisé en acier inoxydable. Afin de réduire au maximum les contaminations par les hydrocarbures, la pompe secondaire utilisée est une pompe turbomoléculaire dont le palier supérieur est électromagnétique, donc sans lubrifiant. Les joints utilisés sont des joints métalliques du côté vide secondaire et des joints en viton côté vide primaire.

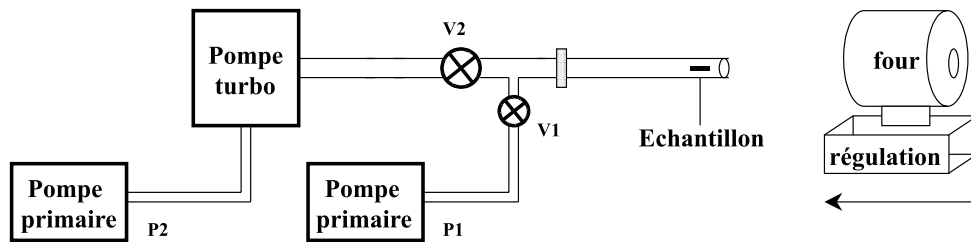


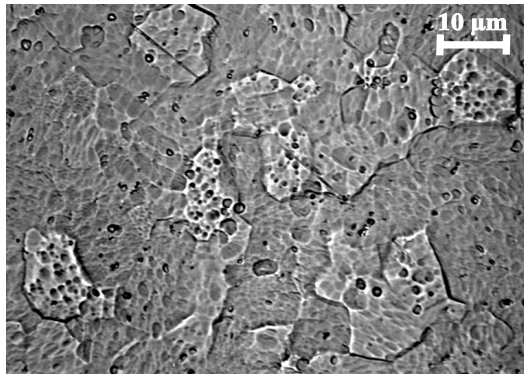
FIG. 2.2: Schéma du banc de pompage.

L'échantillon à recuire est placé dans le tube en acier inoxydable, un vide primaire est alors réalisé par la pompe P1. Puis la vanne V2 est ouverte pour permettre un vide secondaire par la pompe turbomoléculaire. Quand le vide atteint  $10^{-5}$  Pa, le four tubulaire est positionné autour du tube. Le pompage est effectif durant tout le recuit.

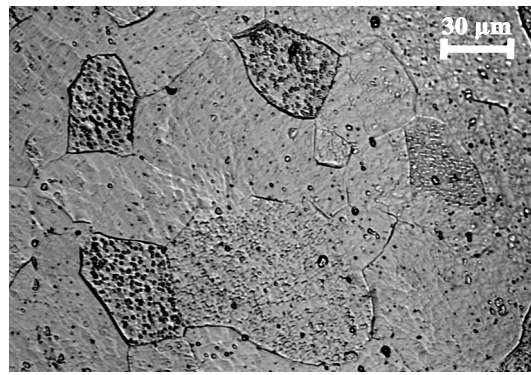
### 2.2.1 Evolution de la taille des grains

Tout d'abord, nous avons regardé l'évolution de la taille des grains au cours des recuits. Cette analyse a été réalisée par microscopie optique au centre EDF des Renardières. La Figure 2.3 présente des photos de microscopie optique pour des échantillons de zirconium polycristallin recuits sous vide. Sur les photos de gauche, se trouvent deux échantillons recuits à 450°C pendant 570 mn (a) et à 500°C pendant 800 mn (c). Sur les photos de droite, se trouvent deux échantillons recuits tout d'abord 180 mn à 700°C puis recuits dans les mêmes conditions que ceux de gauche.

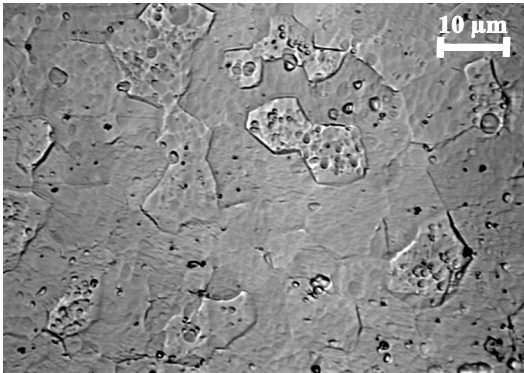
Si l'on compare les photos (a) et (c) avec celle réalisée sur un échantillon de zirconium vierge présentée Figure 2.1, on ne voit pas de différence significative. Le recuit sous vide



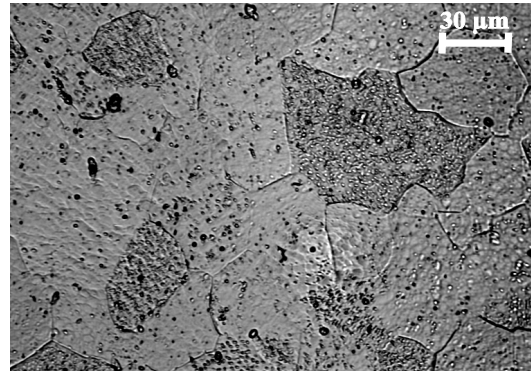
(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 2.3: Images de microscopie optique d'échantillons révélés chimiquement : a) recuit à 450°C pendant 570 mn, b) recuit à 700°C pendant 180 mn puis à 450°C pendant 570 mn, c) recuit à 500°C pendant 800 mn, d) recuit à 700°C pendant 180 mn puis à 500°C pendant 800 mn.

à 450°C et 500°C n'a pas d'effet sur la taille des grains. Par contre, la comparaison entre les photos (a) et (c) d'une part et les photos (b) et (d) d'autre part, montre que le recuit sous vide à 700°C augmente la taille des grains. On passe de grains de 10 à 20  $\mu\text{m}$  à des grains de taille supérieure à 30  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.2 Dissolution de la couche d'oxyde de surface et oxydation du zirconium

L'oxygène a une très forte affinité pour le zirconium. Les atomes d'oxygène sont situés dans les sites octaédriques de la maille hexagonale compacte du zirconium. Et ils sont en solution solide jusqu'à 29% atomique [Holmberg 61]. Nous avons voulu estimer l'oxydation des échantillons induite par nos conditions de vide. Pour cela, nous avons utilisé plusieurs techniques d'analyse :

- la spectroscopie de photoélectrons (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) qui permet de déterminer la nature des espèces chimiques,
- la rétrodiffusion élastique d'ions (RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry, présentée dans l'Annexe A) qui permet de déterminer l'épaisseur et la stoechiométrie de l'oxyde,
- la microscopie électronique à transmission (TEM : Transmission Electronic Microscopy) qui permet de déterminer la structure cristallographique des oxydes de zirconium présents.

#### a) Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Nos analyses ont été réalisées à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Lyon auprès d'un spectromètre VG ESCALAB 200R. La spectroscopie de photoélectrons est une technique d'analyse de surface. Elle analyse les premières couches atomiques du matériau sur une surface de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . Elle repose sur l'analyse en énergie des électrons émis, par effet photoélectrique, par un échantillon soumis à l'irradiation de photons monoénergétiques. Elle permet d'accéder à leur énergie de liaison par la relation exprimant la conservation de l'énergie :  $E(\text{photon}) = E_{\text{cinétique}}(\text{électron}) + E_{\text{liaison}}(\text{électron})$ . Les spectres sont réalisés avec une source de Mg dont la raie X  $K\alpha$  se situe à 1253,6 eV. Les spectres sont acquis avec une résolution de 0,5 eV. La profondeur d'analyse est de  $3\lambda$ ,  $\lambda$  étant la longueur d'atténuation des photoélectrons (elle est de 1,6 nm pour les photoélectrons issus du doublet Zr 3d). L'énergie de liaison des électrons de cœur d'un atome dépend de son environnement chimique et sa valeur permet de déterminer le degré d'oxydation de cet atome. Nous nous intéressons pour le zirconium aux pics les plus intenses correspondant au doublet Zr 3d. La localisation en énergie de liaison des espèces chimiques détectables dans notre étude est présentée Tableau 2.2.

Nous avons travaillé sur un échantillon de zirconium vierge et deux échantillons de zirconium recuits sous vide à 450°C et 700°C. Les recuits ont été réalisés ex-situ. La Figure 2.4 présente l'évolution des raies Zr 3d<sub>5/2</sub> et Zr 3d<sub>3/2</sub> en fonction de la température de recuit.



Elément	Pic Analysé	Energie de liaison (eV)		
Zr	3d <sub>5/2</sub> 3d <sub>3/2</sub>	ZrO <sub>2</sub> Zr <sup>4+</sup>	ZrO Zr <sup>2+</sup>	Zr Zr <sup>0</sup>
		185,2 182,8	183,2 180,8	181,1 178,7

TAB. 2.2: Energie de liaison (eV) des composés du zirconium : ZrO<sub>2</sub>, ZrO et Zr [De Gonzalez 88, Kumar 88, Nishino 96]

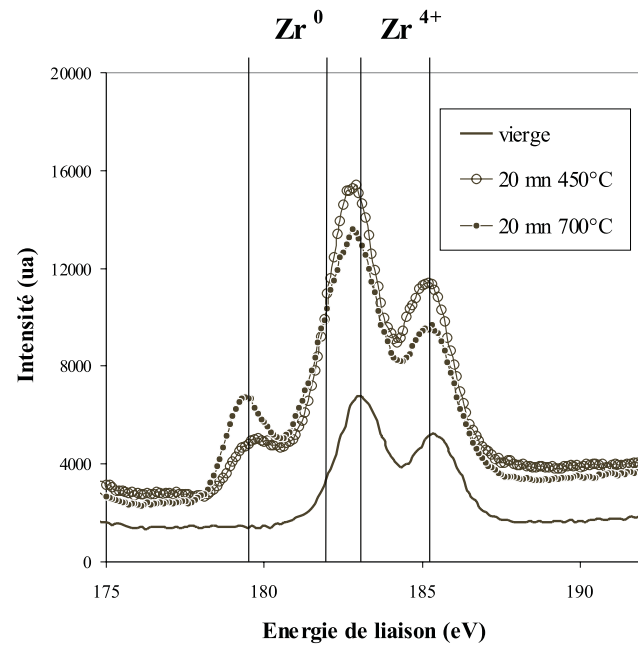


FIG. 2.4: Evolution des raies Zr 3d<sub>5/2</sub> et Zr 3d<sub>3/2</sub> en fonction de la température de recuit.

La déconvolution des spectres de raies, permet d'obtenir l'ordre de grandeur des concentrations en pourcentage atomique des différentes espèces chimiques présentes en surface de l'échantillon. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.3.

	ZrO <sub>2</sub> Zr <sup>4+</sup>	ZrO Zr <sup>2+</sup>	Zr Zr <sup>0</sup>
non recuit	33	0	0
recuit 20 mn à 700°C	24	4	8
recuit 20 mn à 450°C	31	0	5

TAB. 2.3: Concentrations en pourcentage atomique des espèces chimiques présentes en surface des échantillons non recuit, recuit 20 mn à 700°C et recuit 20 mn à 450°C.

Nous remarquons tout d'abord que le spectre réalisé sur l'échantillon vierge est composé du doublet Zr<sup>4+</sup> significatif de la présence de ZrO<sub>2</sub>. En ce qui concerne les échantillons recuits sous vide, le doublet Zr<sup>0</sup> apparaît. Il est significatif de la présence de métal en surface. Pour l'échantillon recuit sous vide à 700°C nous avons rajouté le doublet Zr<sup>2+</sup> dans la déconvolution des spectres, il est significatif d'un oxyde de stœchiométrie ZrO. Nous avons donc dissolution de la couche d'oxyde dans le métal lors des recuits sous vide. Ces résultats sont en accord avec une étude réalisée par G. Amsel [Amsel 69] qui montre que le recuit sous vide secondaire ( $5 \times 10^{-4}$  Pa) à 800°C pendant 2 heures provoque la dissolution de l'oxyde dans le métal.

Nous avons regardé l'épaisseur de la couche d'oxyde sur un échantillon vierge et un échantillon recuit sous vide à 700°C. Pour cela, des échantillons sont abrasés in-situ grâce à un faisceau d'argon avec une vitesse d'abrasion de 1 nm.mn<sup>-1</sup>. La vitesse d'abrasion a été déterminée en analysant par RBS un échantillon de zirconium implanté en iode avant et après abrasion. La Figure 2.5 présente l'évolution des raies Zr 3d<sub>5/2</sub> et Zr 3d<sub>3/2</sub> en fonction du temps d'abrasion : 0, 6, 12, 18 et 30 mn. Les spectres de gauche ont été réalisés sur un échantillon de zirconium non recuit ; ceux de droite sur un échantillon de zirconium recuit 20 mn à 700°C.

Nous remarquons que dans le cas du métal vierge après 12 mn d'abrasion ce qui correspond à une profondeur de 12 nm nous avons apparition du métal. La couche d'oxyde de surface a donc une épaisseur inférieure à 12 nm. Pour le zirconium recuit sous vide 20 mn à 700°C, dès 6 mn d'abrasion correspondant à 6 nm le métal apparaît. Les spectres réalisés en profondeur sur l'échantillon recuit sous vide à 700°C confirment la dissolution de la couche d'oxyde.

## b) Rétrodiffusion élastique d'ions (RBS)

Nous avons analysé des échantillons recuits sous vide par RBS. Afin d'obtenir la meilleure résolution en profondeur, l'énergie d'analyse est choisie au maximum des pouvoirs d'arrêt des  $\alpha$  dans les matériaux. C'est pourquoi, nous avons travaillé à 1 MeV, obtenant ainsi une résolution en profondeur à la surface de 10 nm. Nous avons choisi trois températures de recuit, 600°C, 700°C et 800°C et deux matériaux, le zirconium et

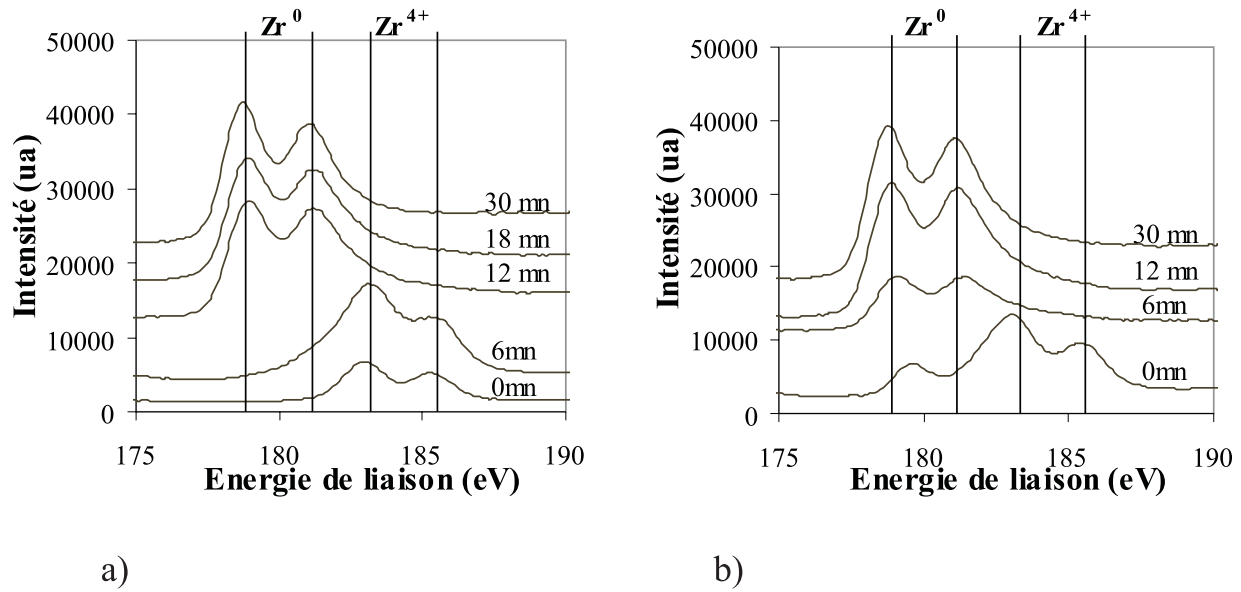


FIG. 2.5: Evolution des raies Zr  $3d_{5/2}$  et Zr  $3d_{3/2}$  en fonction du temps d'abrasion a) échantillon de zirconium non recuit, b) échantillon de zirconium recuit 20 mn à 700°C.

le Zircaloy-4.

La Figure 2.6 présente les spectres obtenus par l'analyse RBS. La figure de gauche présente l'évolution du front de montée du zirconium sur un échantillon de zirconium vierge, puis recuit à 700°C pendant 80 et 300 mn. La figure de droite présente le front de montée du zirconium obtenu sur trois échantillons de zirconium, l'un vierge, les deux autres recuits pendant 300 mn à 600°C et 700°C respectivement. La comparaison du spectre réalisé sur l'échantillon non recuit avec ceux réalisés après recuit met en évidence un décrochement sur le plateau du zirconium. Ce dernier est significatif de la présence d'oxygène. L'épaisseur de l'oxyde augmente avec le temps de recuit (voir Figure 2.6 a). Cette oxydation est d'autant plus importante que la température est élevée (voir Figure 2.6 b).

Nous avons également regardé si la cause de cette oxydation était la remise à l'air de l'échantillon, entre les analyses RBS. Pour cela nous avons comparé un échantillon recuit 300 mn sans remise à l'air intermédiaire et un échantillon recuit pendant le même temps mais remis à l'air 7 fois. Aucune différence n'apparaît sur les spectres RBS. L'oxydation est donc due à l'atmosphère résiduelle dans le tube.

L'analyse quantitative des spectres RBS est réalisée en prenant pour hypothèse que

le zirconium est uniquement contaminé par l'oxygène. Le décrochement sur le zirconium n'est alors dû qu'à la présence d'oxygène. La Figure 2.7 présente l'évolution de la distribution d'oxygène dans le zirconium au cours des recuits pour une température de 700°C.

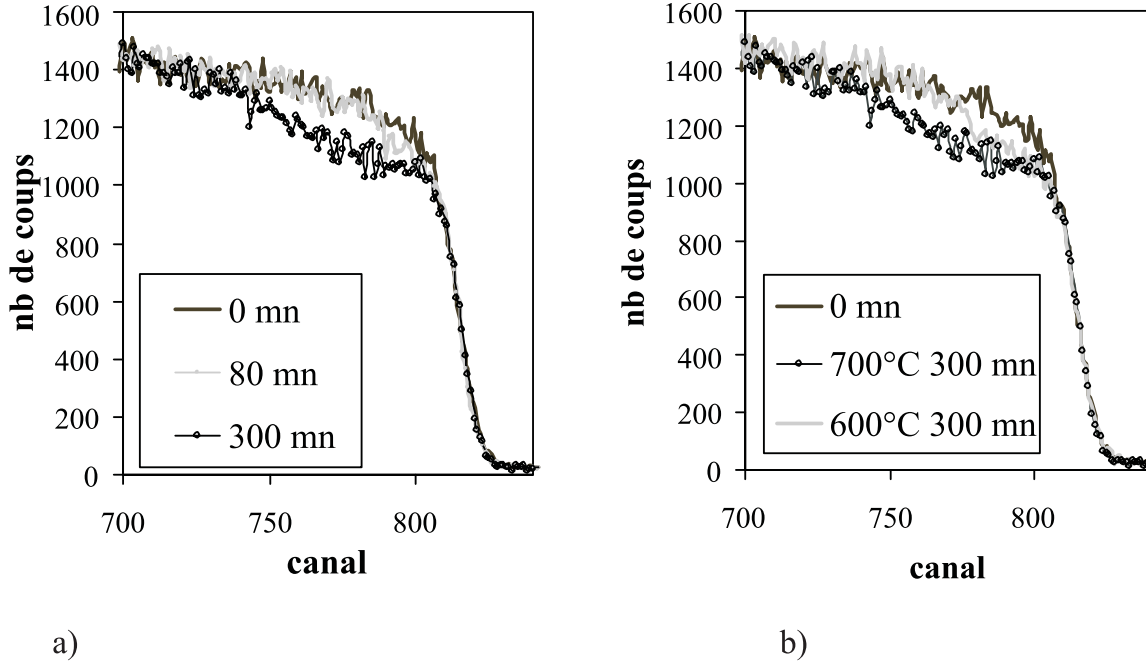


FIG. 2.6: Spectres RBS du front de montée du zirconium réalisés avec des  $\alpha$  de 1 MeV sur : a) des échantillons de zirconium vierges et recuits sous vide secondaire à 700°C pendant 80 et 300 mn, b) des échantillons de zirconium vierges et recuits sous vide secondaire pendant 300 mn à 600°C et 700°C.

Tout d'abord, nous remarquons que le zirconium vierge est oxydé en surface sur une épaisseur de l'ordre de 10 nm, ce qui est en accord avec l'analyse XPS. L'oxyde a pour stoechiométrie  $\text{ZrO}_2$ , ce qui correspond à 66% atomique d'oxygène.

Au cours des recuits, nous remarquons d'une part que l'oxyde de surface se dissout dans le zirconium et d'autre part qu'il y a oxydation de l'échantillon, la quantité globale d'oxygène augmentant. Il y a donc compétition entre la dissolution de l'oxyde due à la diffusion de l'oxygène ( $D_{\text{O dans Zr}} = 8,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à 700°C [Ritchie 77]) dans le zirconium et l'oxydation due à l'atmosphère résiduelle dans le tube. C'est pourquoi l'oxyde formé lors des recuits sous vide est un oxyde sous-stoechiométrique. Par exemple, à 700°C après 300 mn de recuit sous vide, l'oxygène est réparti sur 75 nm. Sur cette épaisseur, la teneur en oxygène est inférieure à 40% atomique.

La même analyse a été réalisée pour 600°C et 800°C. Nous remarquons les mêmes

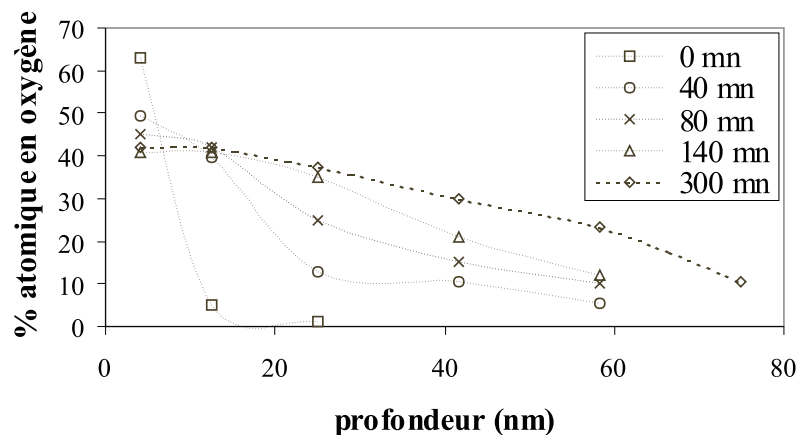


FIG. 2.7: Evolution du profil d'oxygène en fonction de la durée de recuit sous vide secondaire à 700°C.

phénomènes : la dissolution de la couche d'oxyde de surface et l'oxydation de l'échantillon. L'intégration du profil d'oxygène permet de connaître la quantité totale d'oxygène dans l'échantillon et de suivre son évolution au cours des recuits. Les résultats sont présentés Figure 2.8 pour les trois températures.

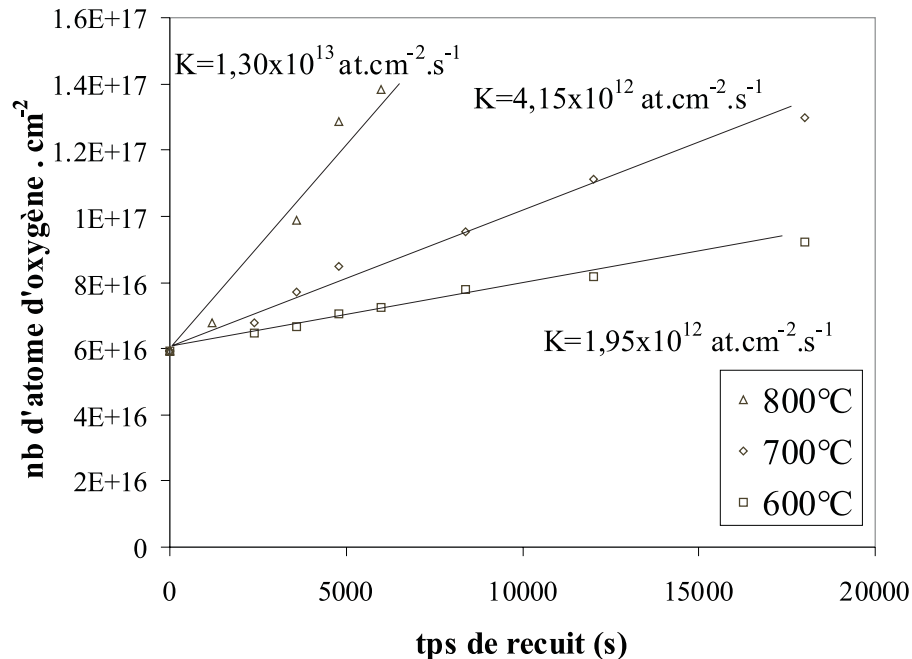


FIG. 2.8: Variation du nombre d'atomes d'oxygène par  $\text{cm}^2$  en fonction de la durée de recuit pour trois températures : 600, 700 et 800°C .

Nous observons que la cinétique d'oxydation est linéaire. Nous pouvons en déduire la constante cinétique notée,  $K$  (en atomes d'oxygène.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>), pour chaque température. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.4.

Température °C	$K \pm \Delta K$ at.cm <sup>-2</sup> . s <sup>-1</sup>
600	$1,95 \pm 0,15 \times 10^{12}$
700	$4,15 \pm 0,25 \times 10^{12}$
800	$1,30 \pm 0,10 \times 10^{13}$

TAB. 2.4: Valeurs de la constante cinétique d'oxydation du zirconium sous vide secondaire à 600, 700 et 800°C.

Cette constante cinétique suit une loi d'Arrhénius donnée par :  $K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$ ,  $k_B$  étant la constante de Boltzmann ( $8,617 \times 10^{-5}$  eV.K<sup>-1</sup>).

En traçant  $\ln K = f\left(\frac{10^4}{T}\right)$  (voir Figure 2.9), nous déterminons le facteur pré-exponentiel  $K_0$  et l'énergie d'activation  $E_a$  qui ont comme valeurs respectives  $4,20 \pm 0,4 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et  $0,76 \pm 0,1$  eV.at<sup>-1</sup>.

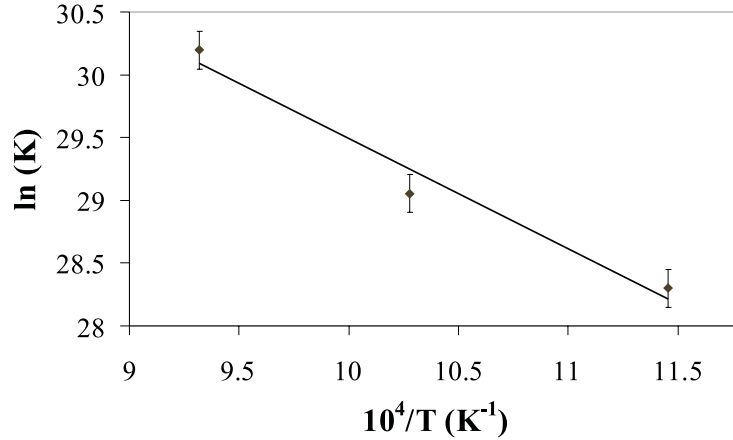


FIG. 2.9: Loi d'Arrhénius de la constante cinétique d'oxydation  $K$ .

Des expériences identiques réalisées sur des monocristaux de zirconium et sur du Zircaloy-4 montrent que la cinétique d'oxydation est identique à celle du zirconium dans nos conditions de vide.

### c) Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les analyses précédentes ont été complétées par la microscopie électronique à transmission au moyen du microscope JEOL 200CX du Groupe d'Etude de Métallurgie Physique

et Physique des Matériaux de l'INSA de Lyon.

Le microscope électronique à transmission présente deux modes de fonctionnement : le mode image et le mode diffraction. Dans le cas du mode image, les observations se font soit en champ clair où seule la partie du faisceau transmise sans aucune déviation est sélectionnée par le diagramme objectif, soit en champ sombre correspondant à la sélection d'un faisceau diffracté. En mode diffraction, l'image qui se forme sur l'écran est composée de taches associées aux points de convergence des différents rayons diffractés par chaque famille de plan ( $hkl$ ) en position de Bragg. Cette image s'apparente à une coupe plane de l'espace réciproque du cristal diffractant. Les taches d'un cliché de diffraction sont réparties autour de la tache centrale (faisceau transmis) à des distances  $D_{hkl}$  reliées à la longueur de caméra  $L$ , à la longueur d'onde des électrons  $\lambda$  et aux distances interréticulaires  $d_{hkl}$  par la relation :  $D_{hkl}d_{hkl} = \lambda L$ .

Les distances  $D_{hkl}$  (mm) se mesurent sur le cliché de diffraction, le produit  $\lambda L$  est connu, c'est la constante de caméra  $K$  (Å.mm) donnée par le constructeur, ceci nous permet de déterminer les distances  $d_{hkl}$  (Å). Ces dernières sont alors comparées aux valeurs calculées pour le cristal susceptible d'exister dans le matériau étudié. On détermine de cette manière les phases cristallines présentes dans l'échantillon.

Les observations microscopiques des échantillons en coupes planes nécessitent la préparation de lames de zirconium de 3 mm de diamètre et de 0,1 mm d'épaisseur. Ces dernières sont amincies par jet électrolytique et finalement percées en leur centre. L'électrolyte utilisé est une solution d'éther monobutylique de l'éthylène glycol (86 cm<sup>3</sup>), d'acide perchlorique (5 cm<sup>3</sup>) et d'alcool méthylique (9 cm<sup>3</sup>). L'amincissement est effectué à -20°C pour éviter la formation d'hydrures et la tension est d'environ 70 V.

Les observations ont été réalisées sur des lames minces de zirconium recuites sous vide à 450°C pendant 30 mn. La Figure 2.10 présente un cliché de diffraction indexé avec la coupe  $[0001]$  du réseau réciproque de l'oxyde  $ZrO_{0,35}$  et le même cliché de diffraction indexé avec la coupe  $[2\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  du réseau réciproque du métal Zr. Elle présente également un champ sombre réalisé avec l'onde  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  de  $ZrO_{0,35}$  révélant les précipités d'oxyde  $ZrO_{0,35}$ . Nous remarquons que les plans  $(11\bar{2}0)$  et  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  de l'oxyde  $ZrO_{0,35}$  sont parallèles aux plans respectifs  $(01\bar{1}0)$  et  $(10\bar{1}1)$  du zirconium. En généralisant aux familles de plan les relations mises en évidence sont les suivantes :  $\{11\bar{2}0\}_{ZrO_{0,35}} // \{01\bar{1}0\}_{Zr}$  et  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{ZrO_{0,35}} // \{10\bar{1}1\}_{Zr}$ .

La microscopie électronique à transmission révèle donc la présence d'oxyde  $ZrO_{0,35}$  précipité en épitaxie avec le zirconium. Cet oxyde n'a pas été directement mis en évidence par XPS mais il contribue certainement au doublet  $Zr^{2+}$ . En effet, le doublet  $Zr^{2+}$  utilisé pour reproduire les spectres XPS est très large ce qui est significatif de la présence de différents oxydes sous stœchiométriques.

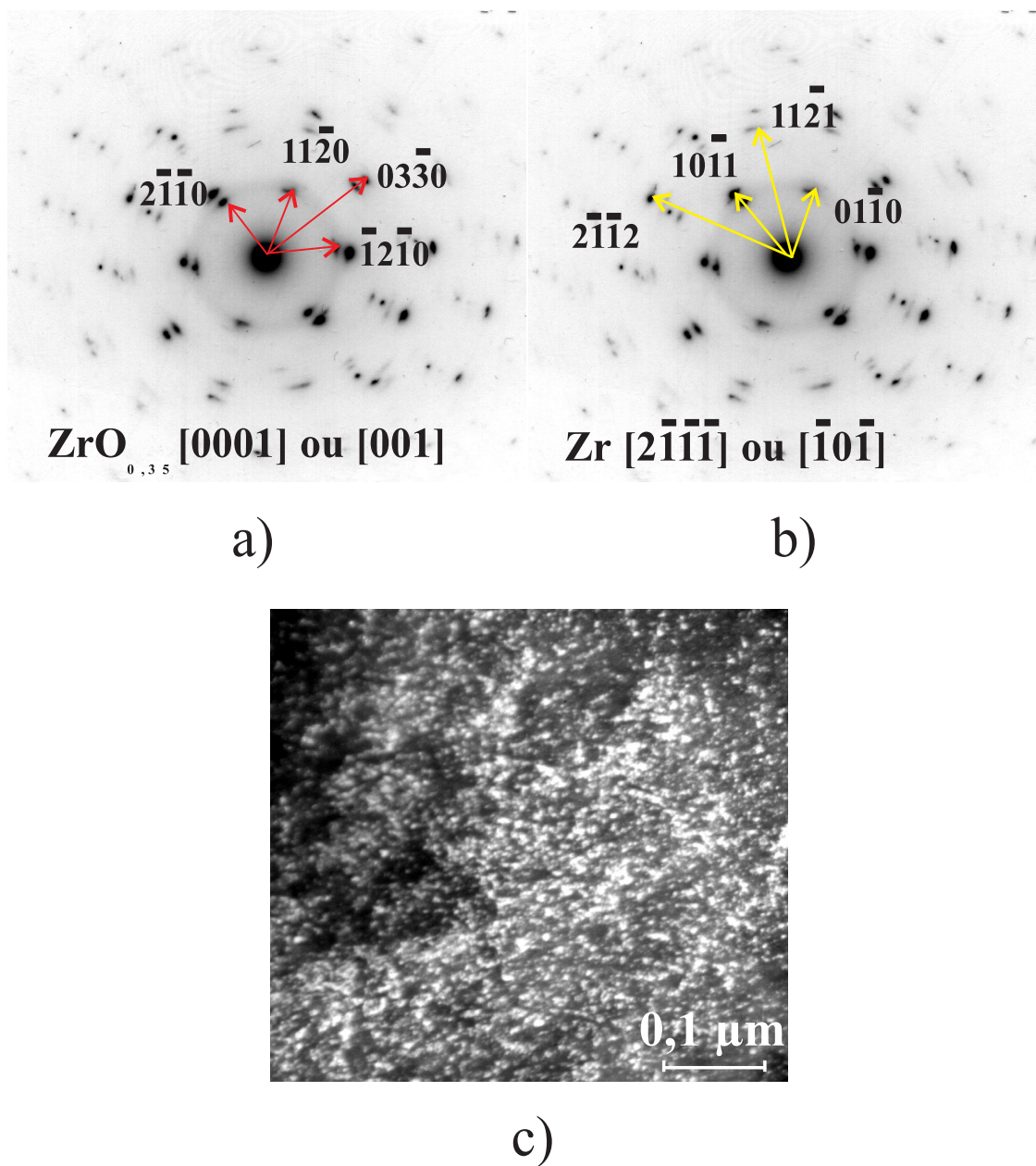


FIG. 2.10: Indexation d'un cliché de diffraction réalisé sur un échantillon de zirconium recuit sous vide à 450°C pendant 30 mn a) indexation avec  $\text{ZrO}_{0,35}$ , b) indexation avec Zr, c) image réalisée en champ sombre avec l'onde  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  de  $\text{ZrO}_{0,35}$ .



## 2.3 Caractérisation des hydrures de zirconium

### 2.3.1 Les hydrures de zirconium

#### a) Limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium

La limite de solubilité de l'hydrogène dans le zirconium et ses alliages a fait l'objet de nombreuses études [Erickson 64, Mallet 57, Nagazaka 76, Slattery 67]. Une référence fondamentale est l'article de J. J. Kearns [Kearns 67] qui fait un bilan de toutes ces études et qui constate que la microstructure et l'addition d'éléments d'alliage n'ont pas d'influence importante sur la limite de solubilité. La limite de solubilité de l'hydrogène en ppm massique dans le zirconium non allié est donnée par la relation :

$$C_s = 1,61 \times 10^5 \exp\left(-\frac{0,35 \text{ (eV.at}^{-1}\text{)}}{k_B T}\right).$$

A une température donnée, dès que la concentration en hydrogène dans le zirconium ou ses alliages est supérieure à la limite de solubilité, il y a précipitation d'hydrures. La réaction de formation des hydrures est exothermique, et les hydrures résultants sont stoechiométriquement bien définis.

#### b) Diagramme de phase du système Zr-H

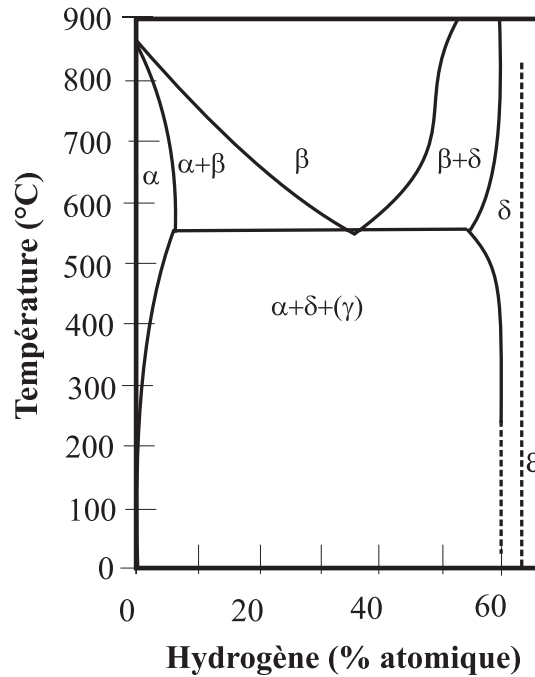


FIG. 2.11: Diagramme de phase du système Zr-H [Beck 62] .

La Figure 2.11 représente le diagramme de phase du système Zr-H. Il existe trois

types d'hydrures qui dépendent à la fois de la composition  $\text{Zr-H}_x$  et de la vitesse de refroidissement [Ells 68, Northwood 83] :

- **Hydrure- $\gamma$**  : C'est un hydrure métastable qui peut exister à basse température dans la région  $\alpha + \delta$ . Il possède une structure tétragonale à faces centrées avec  $c/a > 1$  ( $a=0,4596$  nm et  $c=0,4969$  nm). Les atomes d'hydrogène occupent la moitié des sites tétraédriques ordonnés dans les positions  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $(1/4, 1/4, 3/4)$ ,  $(3/4, 3/4, 1/4)$  et  $(3/4, 3/4, 3/4)$  et l'hydrure a comme composition  $\text{ZrH}$ . On le trouve toujours sous forme de fines aiguilles. Il précipite le plus souvent à l'intérieur des grains et sa formation s'accompagne d'une dilatation du réseau de 12,3% en volume.

Cette phase se forme en lieu et place de la phase  $\delta$ , lorsqu'une cinétique de précipitation trop rapide est provoquée, par exemple par un refroidissement rapide du matériau.

- **Hydrure- $\delta$**  : C'est un hydrure stable. Il se forme pour des vitesses de refroidissement lentes et possède une structure cubique à faces centrées avec  $0,4773 \text{ nm} \leq a \leq 0,4778 \text{ nm}$ . Les atomes d'hydrogène occupent les sites tétraédriques sans ordre particulier et sa composition peut varier de  $\text{ZrH}_{1,5}$  (60 %at) à  $\text{ZrH}_{1,66}$  (62,5 %at). Il précipite sous forme de petites plaquettes ( $100 \times 10$  nm) et a une préférence pour les joints de grains. L'augmentation de volume associée à leur précipitation est de 17,2%.

- **Hydrure- $\epsilon$**  : il possède une structure tétragonale à faces centrées avec  $c/a < 1$  ( $a=0,4980$  nm et  $c=0,4445$  nm). Sa composition peut varier de  $\text{ZrH}_{1,71}$  à  $\text{ZrH}_2$ .

### 2.3.2 Elaboration des échantillons hydrurés

Au départ de notre étude, nous avions l'intention d'élaborer les hydrures par implantation d'hydrogène dans du zirconium. De nombreuses expériences ont été réalisées pour déterminer les conditions (intensité de faisceau, température de l'échantillon) d'implantation de l'hydrogène. Plusieurs problèmes sont apparus : la quantité d'hydrogène introduite par implantation ionique est faible et l'hydrure fabriqué est l'hydrure- $\gamma$  métastable. Ceci entraîne dès le premier recuit sous vide une dissolution de l'hydrure et une migration de l'hydrogène dans l'ensemble de l'échantillon. On ne peut donc plus suivre l'évolution de l'hydrogène dans l'échantillon lors des recuits sous vide nécessaires à l'étude de la diffusion. Nous avons donc abandonné l'implantation ionique pour l'hydrogène.

Afin d'étudier le comportement des alliages de zirconium en présence d'hydrures, de nombreuses méthodes d'hydrogénation ont été développées. Les plus habituelles sont celles réalisées en présence d'hydrogène gazeux [Blat 97, Blat 95, Huang 93, Boucher 95], ou par diffusion d'une couche d'hydrures formée en surface de l'alliage par électrolyse [Blat 97, Blat 95]. Nous ne développons ici que la méthode d'hydruration par chargement gazeux car c'est celle que nous avons utilisée dans notre étude.

D'après des études antérieures [Bai 91, Prat 94, Zhang 92], cette technique permet

d'obtenir des hydrures répartis sur toute l'épaisseur des échantillons. De plus, après le chargement, lorsque la vitesse de refroidissement des échantillons est inférieure à  $1,3^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ , l'hydru stable  $\delta$  est formé [Bradbrook 72, Nath 75]. Nous avons donc réalisé au laboratoire, un montage de chargement gazeux présenté Figure 2.12 et élaboré un protocole d'hydruration.

### a) Description du montage expérimental et du protocole

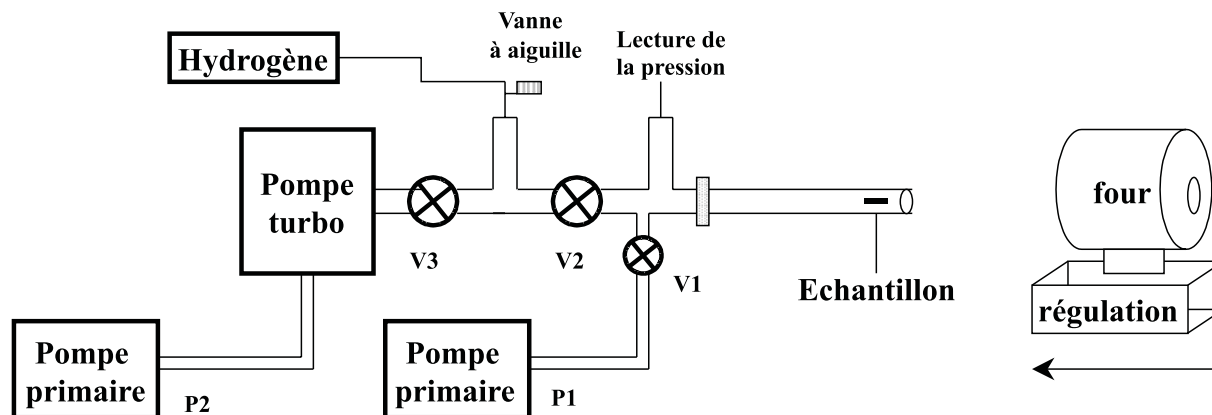


FIG. 2.12: Schéma du montage de chargement en hydrogène.

Le système de pompage est le même que celui présenté Figure 2.2 pour les recuits sous vide. Nous y avons ajouté une partie permettant d'introduire l'hydrogène. Elle comprend une bouteille d'hydrogène, une vanne à aiguille et une mesure de pression par un manomètre capacitif. L'hydrogène utilisé est un produit commercialisé par Air Liquide sous la référence N55 et dont la pureté est de 99,9995%.

Le protocole de chargement que nous avons mis au point est le suivant :

1. L'échantillon est placé dans le tube en acier inoxydable. Un vide secondaire de l'ordre de  $5 \times 10^{-5}$  Pa est alors établi dans l'enceinte.
2. Le four tubulaire est amené autour du tube. L'échantillon et l'enceinte dégazent.
3. Nous verrons par la suite que nous devons recuire sous vide l'échantillon avant le chargement en hydrogène pour dissoudre la couche d'oxyde. Nous devons choisir une température et une durée pour ce recuit, que nous appelons *recuit préliminaire*.
4. Après ce recuit préliminaire, nous introduisons l'hydrogène. Nous devons choisir une température et une pression,
5. Quand le chargement en hydrogène est terminé, nous refroidissons l'échantillon à une vitesse de  $1^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ .

## b) Mise en évidence des facteurs influençant le chargement gazeux

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les alliages de zirconium présentent une couche d'oxyde superficielle. Cette couche d'oxyde est une barrière à l'absorption de l'hydrogène par le métal. De nombreux auteurs comme J. A. Llauger [Llauger 81] ont montré qu'il existait un certain temps d'incubation avant que l'hydrogène soit absorbé par le métal. Ce phénomène est visible sur l'isotherme présenté Figure 2.13 a). K. Une [Une 78] met en évidence que ce temps d'incubation est d'autant plus grand que la couche d'oxyde est épaisse (voir Figure 2.13 b). Ce temps d'incubation est le temps

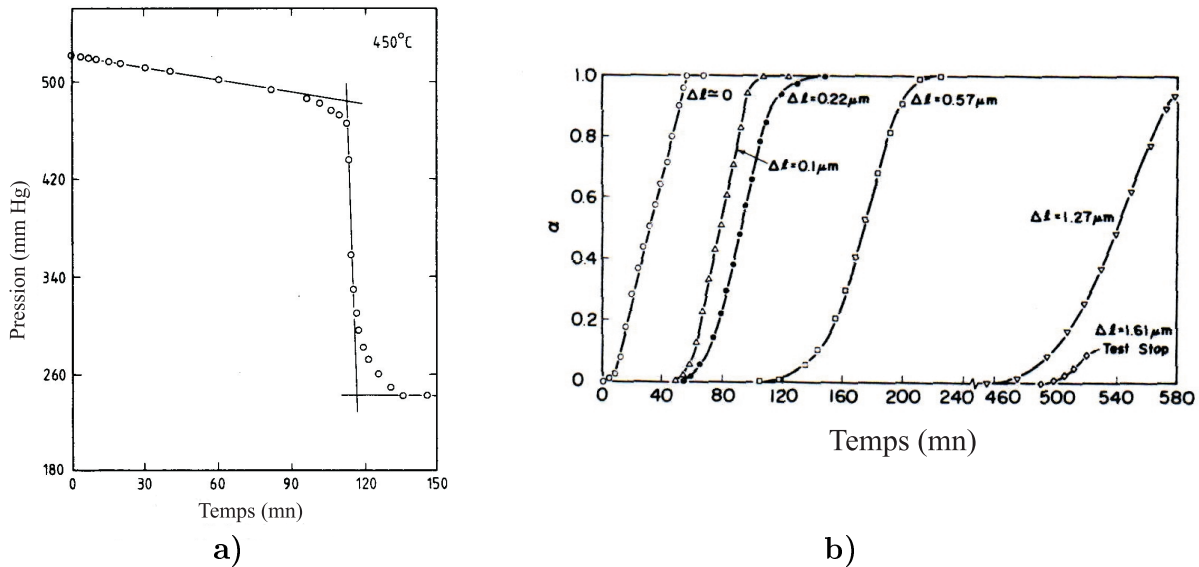


FIG. 2.13: Mise en évidence du temps d'incubation et de sa dépendance avec l'épaisseur de la couche d'oxyde. a) Variation de la pression d'hydrogène en fonction du temps de chargement à 450°C [Llauger 81], b) Fraction d'hydrogène absorbée en fonction du temps de recuit pour différentes épaisseurs d'oxyde  $\Delta l$  sous une pression de 1 atm et à 400°C [Une 78].

nécessaire à l'élimination de la couche d'oxyde de surface. E. A. Gulbransen [Gulbransen 54] constate qu'il est possible d'éliminer cette couche par un recuit sous vide (voir Figure 2.14). En effet, la Figure 2.14 montre que le recuit sous vide permet d'accélérer l'absorption d'hydrogène. Cette dernière augmente avec la température du recuit préliminaire, et à une température donnée, avec la durée du recuit.

Nous avons donc également recuit sous vide les échantillons pour solubiliser l'oxyde de surface, avant le chargement gazeux. Nous avons testé plusieurs températures et durées de recuit préliminaire. Les variations de pression en hydrogène en fonction de la température et en fonction de la durée du recuit préliminaire à 700°C sont présentées Figure 2.15. Nous remarquons que plus la température est élevée et plus la pression diminue rapidement. A 700°C, le recuit préliminaire de 7 heures n'a pas un effet remarquable par rapport à celui de 3 heures, c'est probablement que la couche d'oxyde est totalement dissoute. Nous avons donc choisi une durée de recuit préliminaire de 3 heures seulement. Après, le choix

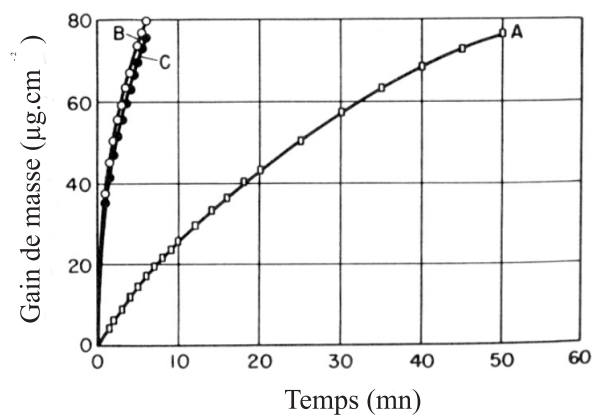


FIG. 2.14: Effet de la température du recuit préliminaire sous vide secondaire sur l'hydruration du Zr. Courbe A : à 300°C pendant 1 heure, courbe B : à 500°C pendant 1 heure, courbe C : à 700°C pendant 1 heure [Gulbransen 54].

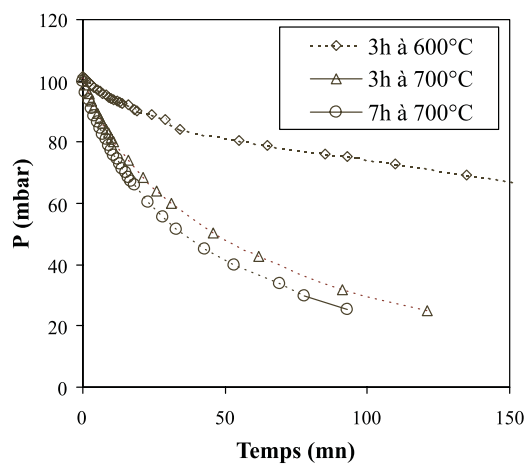


FIG. 2.15: Variations de la pression en hydrogène dans le tube en fonction de la température du recuit préliminaire et en fonction de la durée du recuit préliminaire à 700°C.

de la température et de la durée du recuit préliminaire, vient celui de la température et de la pression en hydrogène pour charger les échantillons. Nous avons essayé trois températures : 400°C, 500°C et 600°C. Seul 600°C convient, en effet en dessous de cette température l'échantillon éclate. J. H. Zhang [Zhang 92] a mentionné ce phénomène dans sa thèse. Il l'attribue à la vitesse de diffusion de l'hydrogène plus faible à ces températures. L'hydrogène serait absorbé dans un temps limité, il s'accumulerait à une faible profondeur et précipiterait sous forme d'hydrure. L'augmentation volumique due à la précipitation provoquerait l'éclatement de l'échantillon. Nous avons donc travaillé à une température de 600°C. Nous avons choisi de travailler à une pression d'hydrogène de 100 mbars ce qui permet d'atteindre des teneurs en hydrogène jusqu'à 10000 ppm massique. Nous suivons la variation de la pression sur le manomètre, nous connaissons donc à chaque instant la teneur en hydrogène absorbée par l'échantillon. Lorsque la teneur en hydrogène souhaitée est atteinte, un vide secondaire est établi dans le tube et l'échantillon est refroidi avec une vitesse de 1°C.mn<sup>-1</sup>. La température de chargement étant de 600°C, le refroidissement dure 10 heures.

### 2.3.3 Caractérisation des hydrures élaborés par chargement gazeux

Pour caractériser nos hydrures, nous avons utilisé plusieurs techniques :

- la métallographie sur des coupes transverses qui permet de vérifier si l'échantillon est chargé sur toute son épaisseur,
- l'extraction à chaud et la pesée des échantillons qui permettent de déterminer la teneur en hydrogène,
- la diffraction de rayons X qui détermine la phase cristalline de l'hydrure précipité.

#### a) Extraction à chaud de l'hydrogène et pesée des échantillons

Les expériences d'extraction à chaud ont été réalisées au centre de Recherche EDF des Renardières auprès d'un analyseur de type HMAT 2205. La teneur en hydrogène dans un échantillon est mesurée en recuisant l'échantillon à 1500°C en présence d'un gaz porteur, de l'argon. Après calibration, la teneur en hydrogène est déterminée en comparant la conductivité thermique du mélange argon/hydrogène avec celle de l'argon pur. Cette méthode donne la teneur en hydrogène globale dans l'échantillon et ne révèle donc pas de gradient de concentration. De plus, elle est destructive. Les teneurs en hydrogène obtenues avec notre protocole de chargement par voie gazeuse présenté précédemment varient de 1000 à 10000 ppm.

Nous avons également pesé les échantillons avant et après chargement en hydrogène. Nous avons utilisé une balance de précision qui permet de mesurer des différences de masse de l'ordre de 10 µg ce qui correspond à 35 ppm massique d'hydrogène pour un échantillon de 300 mg. Les teneurs en hydrogène déterminées par pesée sont en très bon accord avec celles déterminées par extraction à chaud.

Cette technique a l'avantage d'être non destructive, elle permet donc une pesée de l'échantillon hydruré après chaque recuit sous vide. On pourra de cette façon suivre l'évolution de la teneur en hydrogène de l'échantillon au cours de l'étude de la diffusion thermique de l'iode dans le zirconium hydruré. Cette étude a été réalisée en dessous de 500°C pour rester dans le domaine de stabilité de l'hydrure- $\delta$ . Durant un recuit sous vide, deux phénomènes peuvent se produire : le relâchement de l'hydrogène et la pénétration d'oxygène provenant de l'atmosphère résiduelle dans le tube. Nous avons donc calculé le gain de masse dû à la prise d'oxygène à 500°C. La valeur de la constante cinétique d'oxydation par extrapolation à cette température est de l'ordre de  $5 \times 10^{11}$  atomes d'oxygène.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (voir paragraphe 2.2.2 b). Ceci induit un gain de masse de 0,5  $\mu$ g pour 10 heures de recuit. L'oxygène introduit par le recuit sous vide n'est donc pas discernable par pesée. Le gain ou la perte de masse observée est donc dû à l'hydrogène. Les pesées avant et après recuit ne montrent aucun relâchement en hydrogène durant le recuit. Les hydrures précipités sont donc stables.

### b) Métallographie sur des coupes transverses

Ces analyses ont également été réalisées au centre de Recherche EDF des Renardières. Les échantillons de zirconium hydrurés sont coupés en deux, puis enrobés dans de la résine afin d'observer la tranche. Ils sont ensuite polis mécaniquement jusqu'à l'obtention d'un poli miroir. Les observations sont réalisées sur un microscope optique. Les hydrures apparaissent en noir et le métal en gris. La Figure 2.16 présente une micrographie optique réalisée sur un échantillon de zirconium ayant absorbé quelques centaines de ppm d'hydrogène. Nous remarquons que les hydrures précipitent aux joints de grains. Ceci est significatif de la formation d'hydrures stables  $\delta$  qui sont connus pour être intergranulaires.

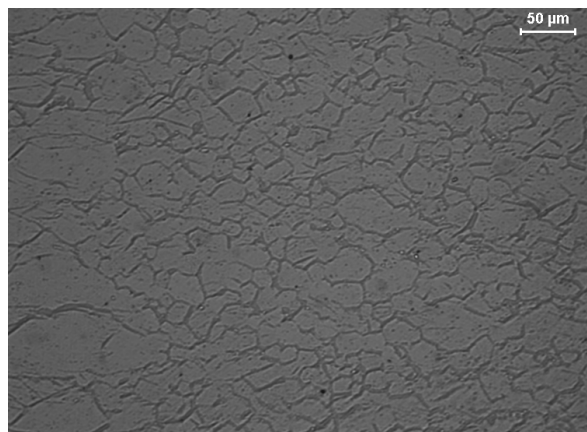


FIG. 2.16: Photo de microscopie optique sur un échantillon de zirconium chargé faiblement en hydrogène.

La Figure 2.17 présente deux micrographies optiques réalisées sur des échantillons chargés à différentes teneurs en hydrogène a) 1250 ppm et b) 3700 ppm.

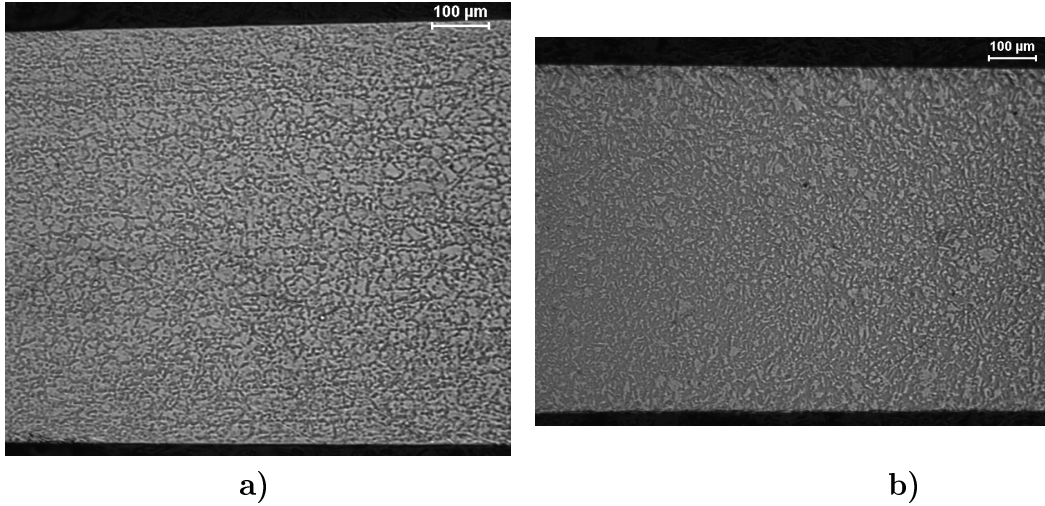


FIG. 2.17: Photos de microscopie optique réalisées sur des échantillons chargés à différentes teneurs en hydrogène a) 1250 ppm et b) 3700 ppm.

Nous remarquons une répartition homogène des hydrures précipités sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Pour l'échantillon chargé à 1250 ppm nous remarquons également une précipitation intergranulaire. Par contre, pour celui chargé à 3700 ppm, la teneur étant plus élevée, on ne discerne plus les grains car les hydrures ont tout d'abord précipité aux joints de grains puis dans les grains.

### c) Diffraction de rayons X

Après chargement gazeux, les échantillons sont refroidis à  $1^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ . De nombreux auteurs ont montré que pour des vitesses de refroidissement inférieures à  $1,3^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ , les hydrures précipités sont les hydrures  $\delta$  stables. La diffraction X aux grands angles va nous permettre de confirmer la structure cristalline des hydrures précipités.

Un échantillon bombardé par un faisceau monochromatique de rayons X produit des faisceaux diffractés selon la loi de Bragg :  $2d(hkl)\sin\theta = \lambda$ ,  $d(hkl)$  étant la distance interréticulaire entre deux plans de même famille  $(hkl)$ ,  $\theta$  l'angle d'incidence du rayonnement,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement diffracté. Dans ce cas précis, le rayonnement X incident provient d'une anticathode de cuivre excitée à la tension optimale d'émission du rayonnement caractéristique. Un monochromateur permet de sélectionner la raie  $K\alpha$  du cuivre. Nous avons réalisé des spectres de diffraction sur un échantillon de zirconium vierge et sur un échantillon de zirconium chargé en hydrogène par voie gazeuse et refroidi à une vitesse de  $1^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ . Ces derniers sont présentés Figure 2.18.

Nous voyons que le spectre réalisé sur un échantillon de zirconium refroidi à une vitesse de  $1^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$  après chargement en hydrogène s'indexe bien avec les raies caractéristiques de l'hydrure  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$ . La vitesse de refroidissement utilisée permet donc à l'hydrure stable  $\delta$  de précipiter.



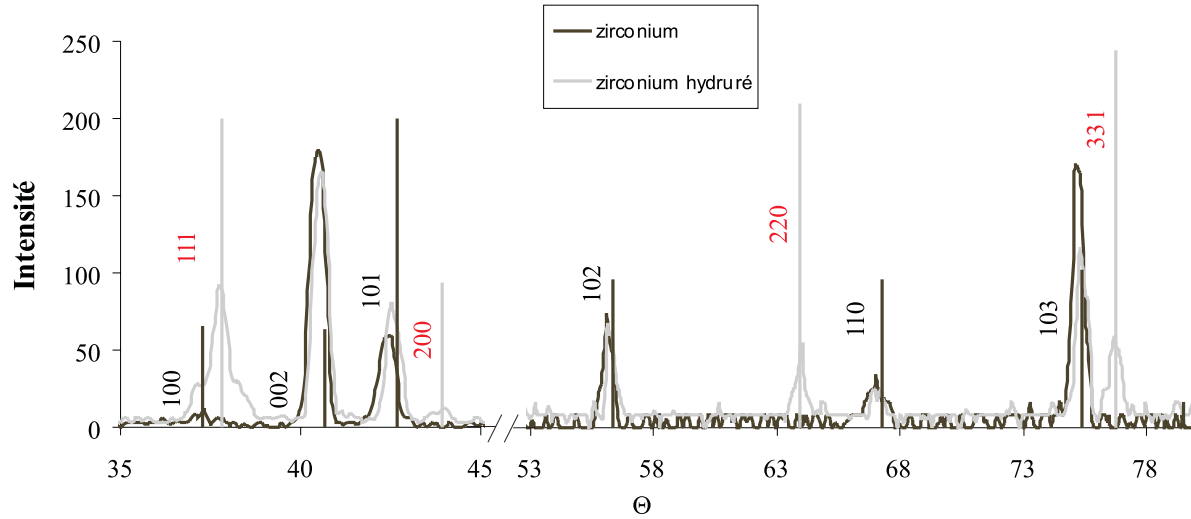


FIG. 2.18: Spectres de diffraction X réalisés sur un échantillon de zirconium vierge (noir) et sur un échantillon de zirconium refroidi à une vitesse de  $1^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$  après chargement en hydrogène (rouge). Les raies caractéristiques du zirconium sont représentées en noir (N° JCPDS : 05-0665) et celles de l'hydruire  $\delta\text{-ZrH}_{1,66}$  en rouge (N° JCPDS : 34-0649).

## 2.4 Synthèse de la caractérisation des matériaux de l'étude

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé d'une part le métal, notamment sa couche d'oxyde de surface et son évolution au cours des recuits sous vide et d'autre part le métal hydruré.

Avant recuit, le zirconium recristallisé possède des grains de taille de 10 à 20  $\mu\text{m}$ . Il est recouvert d'une couche d'oxyde de stœchiométrie  $\text{ZrO}_2$  d'épaisseur de l'ordre de 10 nm, probablement amorphe puisqu'elle est invisible en microscopie électronique en transmission. Cette couche d'oxyde assez épaisse provient certainement du polissage mécanique. Le recuit sous vide à  $500^{\circ}\text{C}$ , n'a aucune influence sur la taille des grains. Par contre, à  $700^{\circ}\text{C}$  nous remarquons une croissance de ces derniers. Nous observons par XPS dès  $450^{\circ}\text{C}$  une dissolution de l'oxyde de surface dans le métal par diffusion des atomes d'oxygène. Et, bien que les conditions de vide soient bonnes nous observons par RBS entre  $600^{\circ}\text{C}$  et  $700^{\circ}\text{C}$  une oxydation des échantillons. Les deux phénomènes simultanés conduisent à l'obtention d'une solution solide d'oxygène de stœchiométrie inférieure à 40% atomiques sur une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. Une partie de l'oxygène précipite sous forme d'oxyde de stœchiométrie  $\text{ZrO}_{0,35}$  caractérisé en microscopie électronique en transmission. Le reste de l'oxygène est certainement en solution solide dans le réseau hexagonal compact du zirconium.

Nous avons déterminé les constantes cinétiques d'oxydation entre  $600^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$ . Par

extrapolation à 400-500°C, nous obtenons des valeurs de l'ordre de  $10^{11}$  atomes d'oxygène.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Ces dernières traduisent une oxydation très faible du zirconium à ces températures.

Le banc à chargement gazeux ainsi que le protocole que nous avons élaboré nous ont permis de charger en hydrogène des échantillons de zirconium avec toutes les caractéristiques souhaitées :

- des teneurs en hydrogène différentes de 1000 à 10000 ppm massique,
- une répartition homogène des hydrures sur toute l'épaisseur de l'échantillon,
- une précipitation de l'hydrure stable  $\delta$ ,
- une stabilité des hydrures lors des recuits sous vide secondaire.



# Bibliographie

- [Amsel 69] **G. AMSEL, D. DAVID et al**, *Analyse à l'aide d'une méthode nucléaire des impuretés introduites dans les métaux par leurs préparations d'états de surface : application au zirconium*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 29, p. 114-153, 1969.
- [Bai 91] **J. BAI**, *Nocivité des hydrures dans le Zircaloy-4*, Thèse Ecole Centrale Paris, 1991.
- [Beck 62] **R. L. BECK**, Trans ASM, Vol. 55, p. 542-555, 1962.
- [Blat 95] **M. BLAT et D. NOEL**, *Etude du rôle néfaste de l'hydrogène sur la cinétique de corrosion des alliages de zirconium*, Communication au 11ième congrès international de l'ASTM sur le zirconium dans l'industrie nucléaire, Garmisch-Partenkirchen, 11-14 septembre 1995.
- [Blat 97] **M. BLAT et J. BOURGOIN**, *Comportement à la corrosion du matériau de gainage en Zircaloy-4 : Evaluation de l'effet de l'hydruration*, Conférence internationale : Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, ANS Portland-Oregon, 2-6 mars 1997.
- [Boucher 95] **P. M. BOUCHER, L. ESPAGNO et al**, *Etude des hydrures de quatre métaux de transition : Zr, Hf, Nb, Ta*, 5<sup>ème</sup> colloque de Métallurgie
- [Bradbrook 72] **J. S. BRADBROOK et G. W. LORIMER et N. RIDLEY**, *The precipitation of hydride in zirconium and zircaloy-2*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 42, p. 142-160, 1972.
- [De Gonzalez 88] **C. O. DE GONZALEZ et E. A. GARCIA**, *An X-ray photoelectron spectroscopy study of the surface oxidation of zirconium*, Surface Science, Vol. 193, p. 305-320, 1988.
- [Ells 68] **C. E. ELLS**, *Hydride precipitation in zirconium alloys*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 28, p. 129-151, 1968.
- [Erickson 64] **W. H. ERICKSON et D. HARDIE**, *The influence of alloying elements on the terminal solubility of hydrogen in alpha Zr*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 13, p. 254-262, 1964.
- [Gulbransen 54] **E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW**, *Diffusion of hydrogen and deuterium in high purity zirconium*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 101, No. 11, p. 560-566, 1954.

- [Holmberg 61] **B. HOLMBERG** et **T. DAGERHAMN**, *X-Ray studies on solid solutions of oxygen in  $\alpha$ -Zirconium*, Acta Chemical Scand., Vol. 15, No. 4, p. 919-925, 1961.
- [Huang 93] **J. H. HUANG** et **S. P. HUANG**, *Hydriding of zirconium alloys in hydrogen gas*, Materials Science and Engineering, Vol. A161, p. 247-253, 1993.
- [Kearns 67] **J. J. KEARNS**, *Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, zircaloy-2 and zircaloy-4*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 22, p. 292-303, 1967.
- [Kumar 88] **L. KUMAR**, **D. D. SARMA** et **S. KRUMMACHER**, *XPS study of the room temperature surface oxidation of zirconium and its binary alloys with tin, chromium and iron*, Applied Surface Science, Vol. 32, p. 309-319, 1988.
- [Llauger 81] **J. A. LLAUGER** et **G. N. WALTON**, *Absorption and desorption of hydrogen from zirconium foil*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 97, p. 185-191, 1981.
- [Mallet 57] **M. W. MALLET** et **W. M. ALBRECHT**, *Low-pressure solubility and diffusion of hydrogen in zirconium*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 104, No. 3, p. 142-146, 1957.
- [Nagazaka 76] **M. NAGAZAKA** et **T. YAMASHINA**, *Solubility of hydrogen and deuterium in titanium and zirconium under very low pressure*, Journal of the Less-Common Metals, Vol. 45, p. 53-62, 1976.
- [Nath 75] **B. NATH**, **G. W. LORIMER** et **N. RIDLEY**, *Effect of hydrogen concentration and cooling rate on hydride precipitation in  $\alpha$ -zirconium*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 58, p. 153-162, 1975.
- [Nishino 96] **Y. NISHINO**, **Q. R. KRAUSS**, **Y. LIN**, **D. M. GRUEN**, *Initial oxidation of zirconium and Zircaloy-2 with oxygen and water vapor at room temperature*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 228, p. 346-353, 1996.
- [Northwood 83] **D. O. NORTHWOOD** et **U. KOSASIH**, *Hydride and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys*, International Metals Reviews, Vol. 28, No. 2, 1983.
- [Prat 94] **F. PRAT**, *Etude et modélisation de l'effet de l'hydruration sur le comportement mécanique de composant de structure en Zircaloy-4*, Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1994.
- [Ritchie 77] **I. G. RITCHIE** et **A. ATRENS**, *The diffusion of oxygen in alpha-zirconium*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 67, p. 254-264, 1977.
- [Slattery 67] **G. F. SLATTERY**, *The terminal solubility of hydrogen in zirconium alloys between 30 and 400°C*, Journal of the Institute of Metals, Vol. 95, p. 43-47, 1967.

- [Une 78] **K. UNE**, *Kinetics of reaction of zirconium alloy with hydrogen*, Journal of the Less-Common Metals, Vol. 57, p. 93-101, 1978.
- [Zhang 92] **J. H. ZHANG**, *Hydruration du zircaloy-4 et étude de la distribution de l'hydrogène dans une gaine de combustible REP*, Thèse Ecole Centrale de Paris, 1992.



# Chapitre 3

## Migration de l'iode dans le zirconium

Le but de notre étude est de déterminer les coefficients de diffusion de l'iode dans le zirconium polycristallin pour des températures allant de 400°C à 800°C. Ces données nous permettent de construire le diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'iode dans le zirconium, d'en déduire l'énergie d'activation et d'extrapoler les coefficients de diffusion à différentes températures. Ceci permettra d'évaluer l'efficacité de rétention du zirconium vis à vis de l'iode en vue d'un entreposage à sec des gaines.

Nous présentons dans la première partie la méthodologie de notre étude. Les deux dernières parties rassemblent les résultats expérimentaux obtenus sur la diffusion thermique de l'iode dans le zirconium. L'iode est introduit en surface du matériau par implantation ionique à une profondeur de l'ordre de 20 nm. Pour réaliser notre étude de diffusion, les échantillons sont recuits sous vide secondaire ( $\sim 10^{-5}$  Pa). Nous avons travaillé dans deux domaines de concentration en iode significativement différents. Tout d'abord, des concentrations pondérales en iode stable  $^{127}\text{I}$  ( $10^{16}$  at.cm $^{-2}$ ) nous permettent de connaître à la fois l'évolution des profils d'iode et la perte en iode en fonction la durée du recuit. Nous avons également travaillé avec de faibles concentrations en iode radioactif  $^{131}\text{I}$  ( $10^9$  at.cm $^{-2}$ ). Nous déterminons alors uniquement la perte en iode, mais avec une sensibilité meilleure que dans le cas de l'iode stable. Ces deux observables : l'évolution des profils d'iode et la perte en iode, nous permettent de déterminer de manière complémentaire les coefficients de diffusion apparents de l'iode dans le zirconium.

### 3.1 Méthodologie de notre étude

#### 3.1.1 Implantation ionique de l'iode stable et radioactif

Pour introduire l'iode dans le zirconium, nous avons utilisé l'implantation ionique. Celle-ci permet d'introduire un élément en quantité connue et à une profondeur contrôlable (jusqu'à une profondeur de l'ordre de quelques dixièmes de  $\mu\text{m}$ ). En ce qui concerne l'iode, nous avons la possibilité d'implanter son isotope stable 127 ainsi que son isotope radioactif 131 ( $T=8,02$  jours). Ces implantations ont été réalisées respectivement sur l'implanteur et le séparateur d'isotopes de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon.



L'iode  $^{131}\text{I}$  provient d'une solution aqueuse d'iodure de sodium (NaI) obtenue après retraitement du combustible nucléaire et commercialisée par CIS bio International du groupe ORIS, dépendant du CEA. Cette solution ne pouvant pas alimenter la source d'ions, nous devons procéder à un échange isotopique entre de l'iodoéthane stable et la solution active de NaI afin d'éviter toute présence d'eau. Après l'échange isotopique, nous prélevons la phase organique d'iodoéthane et nous l'introduisons dans la source. Durant l'implantation, du xénon, permettant de régler l'aimant sur la masse 131, est également implanté à des teneurs inférieures ou égales à  $10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ .

Nous avons implanté l'iode stable et radioactif à une énergie de 100 keV. Par contre, les fluences sont différentes : pour l'iode stable, la fluence est de  $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  et pour l'iode radioactif, elle est de l'ordre de  $10^9 \text{ at.cm}^{-2}$ . La Figure 3.1 présente la simulation (SRIM : Stopping and Range of Ions in Matter [Bierstack 80]) des profils de distribution de l'iode pour les conditions d'implantation exposées précédemment. Nous avons également rajouté sur cette figure la simulation des profils de déplacements par atome de zirconium induit par l'implantation d'iode dans le cas de l'iode stable et par l'implantation de xénon dans le cas de l'iode radioactif. Cette simulation nous donne un parcours moyen projeté  $R_p=27 \text{ nm}$  et une largeur  $\Delta R_p=13 \text{ nm}$ .

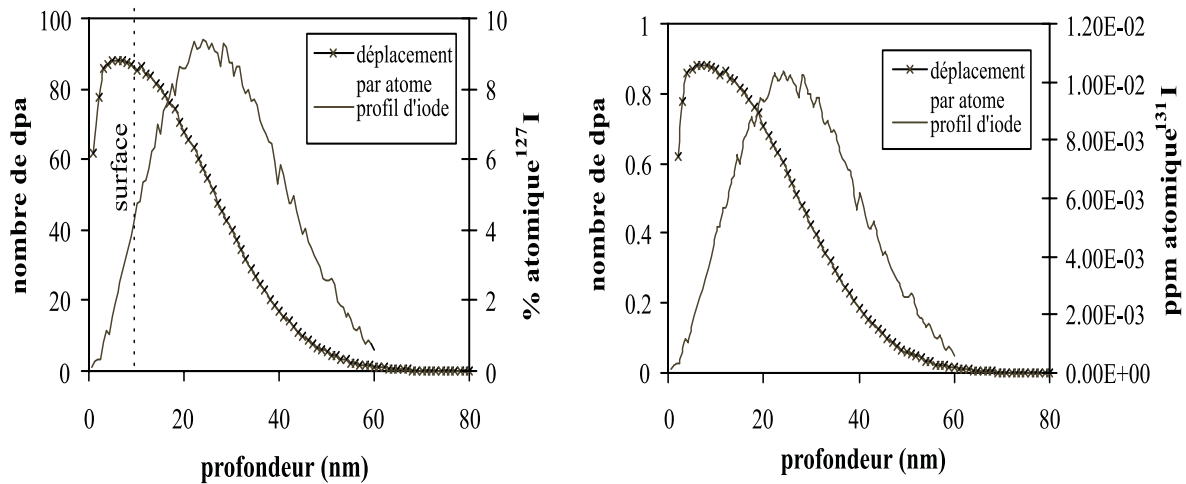


FIG. 3.1: Simulation du profil de distribution de l'iode implanté à 100 keV et du profil de déplacements par atome : a) à une fluence de  $1.10^{16} \text{ at/cm}^{-2}$ , b) à une fluence de  $1.10^9 \text{ at/cm}^{-2}$  et  $1.10^{14} \text{ at/cm}^{-2}$  de xénon.

Durant l'implantation, le phénomène de pulvérisation, appelé sputtering, donne lieu à une abrasion de surface. En effet, au cours des cascades de collisions induites par l'implantation ionique, des atomes de la cible peuvent être éjectés. La simulation donne le rendement de pulvérisation qui correspond au nombre d'atomes éjectés par ion incident. Pour une énergie d'implantation de 100 keV, 3 atomes de zirconium sont éjectés par ion d'iode incident. Ceci équivaut à une épaisseur de 7 nm pour une fluence de  $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ . Dans le cas de l'iode radioactif, il faut également tenir compte de la pulvérisation de

surface due au xénon. 3,5 atomes de zirconium sont éjectés par ion de xénon incident, ce qui correspond à une épaisseur abrasée de 0,08 nm pour une fluence de  $10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> ; ceci est négligeable dans ce dernier cas. Nous remarquons que dans le cas de l'iode stable, la concentration d'iode en surface est de 3% atomique alors qu'elle est nulle dans le cas de l'implantation en iode radioactif.

### 3.1.2 Etude de la migration de l'iode stable et radioactif

Pour étudier la diffusion thermique de l'iode, nous avons suivi son comportement au cours de recuits dans le domaine de température 400-800°C. En effet, en dessous de 400°C, la diffusion est trop faible pour être observable. Les recuits sont réalisés sous vide secondaire ( $10^{-5}$  Pa). Le banc de pompage utilisé a été présenté dans le chapitre 2.

Dans le cas de l'iode stable, nous utilisons une technique d'analyse par faisceaux d'ions : la rétrodiffusion élastique d'ions (RBS) dont le principe est décrit en annexe I. Les analyses RBS ont été effectuées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Cette technique permet de suivre l'évolution du profil de concentration en iode ; de plus, en intégrant ces profils, nous avons une information sur la perte en iode. Nous analysons l'évolution de ces deux grandeurs mesurables en fonction des paramètres de recuit : la température et la durée. Cette analyse nous permet d'extraire un coefficient de diffusion pour chaque température.

Dans le cas de l'iode radioactif, les échantillons sont analysés par spectroscopie  $\gamma$ . Nous mesurons l'activité en nous cadrant sur la transition isomérique à 364 keV dont l'intensité correspond à 81% de l'activité. Après chaque recuit thermique, l'activité est déterminée de la même manière. La différence entre l'activité calculée à partir du premier comptage en tenant compte de la décroissance radioactive, et l'activité expérimentale obtenue après chaque recuit, nous permet de déterminer le pourcentage de perte en iode. A partir de cette donnée, nous déterminons également les coefficients de diffusion.

### 3.1.3 Modélisation de l'évolution des profils de distribution et de la perte en iode

Nous présentons dans cette partie la méthode de détermination des coefficients de diffusion à partir du profil de concentration et de l'évolution des pertes d'iode. Avant de décrire la méthode numérique, nous rappelons tout d'abord le formalisme de la diffusion [Philibert, Philibert 96].

#### a) Formalisme

Dans notre étude, nous étudions les variations de concentration de l'iode dans la matrice de zirconium. L'iode est implanté dans le matériau à une profondeur et avec une distribution connues. Les variations de cette distribution sont exprimées en fonction de la profondeur  $x$ , normale à la surface. Nous nous plaçons donc dans un système à une dimension. Soit  $c(x, t)$  la concentration exprimée en pourcentage atomique à la profondeur

$x$  et au temps de recuit  $t$ . En présence d'un gradient de concentration  $\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$ , on admet qu'il s'établit un flux d'atomes  $J$  proportionnel à ce gradient, c'est la première loi de Fick :

$$J = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (3.1)$$

$D$  étant le coefficient de diffusion en  $cm^2.s^{-1}$ .

La quantité de matière accumulée pendant un temps  $dt$  dans un volume élémentaire de longueur  $dx$  et de surface unité est :

$$[J(x) - J(x + dx)]dt = -\frac{\partial J}{\partial x} dx dt \quad (3.2)$$

Mais cette quantité de matière peut être modifiée dans le cas où il y a une perte de matière, indépendante de toute diffusion, traduisant un relâchement de l'élément diffuseur. Cette perte  $P$  s'écrit :

$$P = k.c(x,t) dx dt \quad (3.3)$$

$k$  étant la constante de vitesse en  $s^{-1}$ , supposée constante par rapport à  $x$  et  $t$ .

La variation du nombre d'atomes dans le volume est :

$$[c(x,t + dt) - c(x,t)]dx = \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} dx dt \quad (3.4)$$

On peut alors écrire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} dx dt = -\frac{\partial J}{\partial x} dx dt - k.c(x,t) dx dt \quad (3.5)$$

$D$  est supposé constant avec la profondeur. On aboutit ainsi à l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - k.c(x,t) \quad (3.6)$$

Cette équation nous a servi de base pour l'interprétation des résultats. Ce modèle suppose que  $D$  ne dépend pas de la concentration en iode, ni de la concentration en défauts. Pour la résoudre, nous devons tout d'abord imposer une condition initiale. Nous considérons que le profil initial de concentration suit une gaussienne qui peut s'écrire :

$$c(x,0) = c_0 \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\sigma^2}\right)$$

$c_0$  : concentration maximale initiale,

$\sigma$  : largeur de la distribution gaussienne,

$R_p$  : centre de la gaussienne.

Les valeurs de  $c_0$ ,  $\sigma$  et  $R_p$  varient suivant les conditions d'implantation.

Pour déterminer les valeurs de la constante de vitesse et du coefficient de diffusion de l'iode, nous avons utilisé une simulation numérique basée sur l'équation 3.6. Cette simulation permet de reproduire, d'une part, l'évolution des profils, et d'autre part, la perte d'iode en fonction de la durée de recuit. Par ajustement des données expérimentales et simulées, nous en déduisons la constante de vitesse et le coefficient de diffusion apparent pour chaque température.

### b) Détermination de la constante de vitesse du relâchement et du coefficient de diffusion à partir des profils de distribution

Afin de normaliser notre analyse, nous passons en variables réduites :

$$\bar{c} = \frac{c}{c_0}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\sigma}, \quad \bar{R}p = \frac{Rp}{\sigma}$$

Le profil gaussien s'écrit alors :

$$\bar{c}(\bar{x}, 0) = \exp\left(-\frac{(\bar{x} - \bar{R}p)^2}{2}\right)$$

L'équation 3.6 devient :

$$\frac{\partial \bar{c}(\bar{x}, t)}{\partial t} = \frac{D}{\sigma^2} \frac{\partial^2 \bar{c}(\bar{x}, t)}{\partial \bar{x}^2} - k \cdot \bar{c}(\bar{x}, t) \quad (3.7)$$

Le temps sans dimension est de la forme  $\bar{t} = \frac{t}{\tau}$ . L'équation 3.7 devient alors :

$$\frac{\partial \bar{c}(\bar{x}, \bar{t})}{\partial \bar{t}} = A \cdot \frac{\partial^2 \bar{c}(\bar{x}, \bar{t})}{\partial \bar{x}^2} - B \cdot \bar{c}(\bar{x}, \bar{t}) \quad (3.8)$$

avec  $A = \frac{D \cdot \tau}{\sigma^2}$  et  $B = \tau \cdot k$

Par la suite, nous verrons en regardant les résultats expérimentaux obtenus sur le comportement de l'iode dans le zirconium qu'il faut considérer trois cas :

- Soit une perte d'iode, qui n'est pas de la diffusion. Cette perte est probablement due à un relâchement d'iode via les défauts intrinsèques du matériau et créés pendant l'implantation ionique. Dans ce cas,  $A = 0$ ,  $B = 1$ ,  $\tau = \frac{1}{k}$  et l'équation 3.8 devient :

$$\frac{\partial \bar{c}(\bar{x}, \bar{t})}{\partial \bar{t}} = -(\bar{c}(\bar{x}, \bar{t}) - \bar{c}_{max}(\bar{x}, \bar{t})) \quad (3.9)$$

$\bar{c}_{max}(\bar{x}, \bar{t})$  étant la concentration sans dimension en iode maximale concernée par ce phénomène.

On obtient alors la constante de vitesse du relâchement par la relation  $\bar{t} = k \cdot t$ ,  $t$  étant la durée de recuit.

- Soit la diffusion thermique de l'iode. Dans ce cas,  $A = 1$ ,  $B = 0$ ,  $\tau = \frac{\sigma^2}{D}$  et l'équation 3.8 devient la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial \bar{c}(\bar{x}, \bar{t})}{\partial \bar{t}} = \frac{\partial^2 \bar{c}(\bar{x}, \bar{t})}{\partial \bar{x}^2} \quad (3.10)$$

On obtient le coefficient de diffusion par la relation :  $\bar{t} = \frac{D.t}{\sigma^2}$ ,  $t$  étant la durée de recuit.

Pour résoudre l'équation 3.10 nous devons imposer des conditions aux limites. Nous considérons que l'échantillon est un milieu semi-infini, ce qui impose des conditions aux limites en  $x = 0$  et  $x = +\infty$  :

En  $x = +\infty$ , la concentration est nulle, soit  $c(\infty, t) = 0$ .

En  $x = 0$ , nous avons utilisé deux types de conditions :

- Pour l'étude de la diffusion de l'iode stable : le flux est proportionnel à la concentration de surface, soit  $D \frac{\partial c(0, t)}{\partial x} = Kc(0, t)$ , où  $K$  est la transparence de surface. Cette condition s'écrit sans dimension :  $\frac{\partial \bar{c}(0, \bar{t})}{\partial \bar{x}} = \nu \bar{c}(0, \bar{t})$ , avec  $\nu = \frac{K\sigma}{D}$ . Notons que si la transparence de surface est nulle, alors le flux à la surface l'est aussi ; il en résulte qu'il n'y a pas de perte de l'élément diffuseur, mais une accumulation de celui-ci à la surface. Au contraire, si elle est grande, la concentration de surface tend vers zéro et il y a perte de l'élément diffuseur.
  - Pour l'iode radioactif : la concentration en surface est nulle,  $c(0, t) = 0$ . En effet précédemment nous avons montré que l'épaisseur abrasée par la pulvérisation lors de l'implantation ionique était négligeable, le profil d'iode est donc assimilable à celui donné par SRIM, la concentration de surface est donc nulle.
- Soit nous avons les deux phénomènes réunis : le relâchement et la diffusion thermique de l'iode. Dans ce cas,  $A = 1$ ,  $B = cte$ ,  $\tau = \frac{\sigma^2}{D}$  et l'équation 3.8 devient :

$$\frac{\partial \bar{c}(\bar{x}, \bar{t})}{\partial \bar{t}} = \frac{\partial^2 \bar{c}(\bar{x}, \bar{t})}{\partial \bar{x}^2} - B.\bar{c}(\bar{x}, \bar{t}) \quad (3.11)$$

On obtient le coefficient de diffusion et la constante de vitesse du relâchement par les relations :  $\bar{t} = \frac{D.t}{\sigma^2}$  et  $\bar{t} = \frac{k.t}{B}$ .

Pour résoudre l'équation 3.11, les conditions aux limites que nous imposons sont les mêmes que précédemment.

La solution numérique des équations sans dimension 3.9, 3.10 et 3.11 découle d'une résolution par la méthode des différences finies (logiciel matlab).

La Figure 3.2 présente trois exemples de simulation numérique dans le cas où le phénomène mis en jeu est soit le relâchement de l'iode (a), soit la diffusion de l'iode (b), soit les deux réunis (c). Lorsque le relâchement est le phénomène mis en jeu, le profil d'iode diminue au cours du temps de recuit sans s'élargir. Lorsque nous avons seulement de la diffusion thermique, le profil s'élargit notablement. Lorsque les deux phénomènes sont réunis le

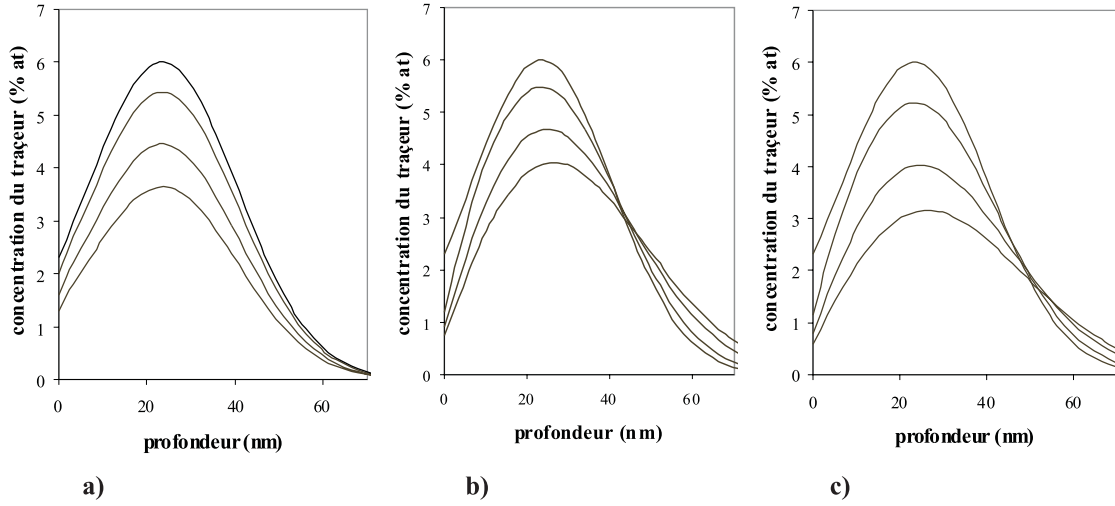


FIG. 3.2: Exemples de simulation numérique lorsque les phénomènes mis en jeu sont : a) relâchement, b) diffusion et c) relâchement et diffusion.

pic évolue plus rapidement et s'élargit beaucoup moins par rapport au cas précédent. L'évolution du profil du traceur étudié va donc nous permettre de déterminer le phénomène de perte mis en jeu.

L'ajustement entre le profil simulé et le profil expérimental permet de connaître le temps  $\bar{t}$  nécessaire pour retrouver la distribution obtenue après une durée  $t$  de recuit.

Dans le cas où la perte est due à un relâchement rapide, nous déterminons la constante de vitesse de ce relâchement par la relation :  $k = \frac{\bar{t}}{t}$ .

Dans le cas où la perte est due à la diffusion, nous obtenons les valeurs de la diffusivité et de la transparence de surface par les relations :  $D = \frac{\bar{t}\sigma^2}{t}$  et  $K = \frac{\bar{t}\nu\sigma}{t}$ .

Dans le cas où les deux phénomènes sont réunis, nous obtenons les valeurs de la diffusivité, de la transparence de surface et de la constante de vitesse de relâchement par les relations :  $D = \frac{\bar{t}\sigma^2}{t}$ ,  $K = \frac{\bar{t}\nu\sigma}{t}$  et  $k = B \cdot \frac{\bar{t}}{t}$ .

### c) Détermination de la constante de vitesse du relâchement et du coefficient de diffusion à partir de la perte d'iode

Nous avons déterminé la perte d'iode théorique par intégration numérique des profils simulés. La perte d'iode est définie par :

$$\% \text{perte d'iode} = \frac{\int_0^\infty c(x, 0) dx - \int_0^\infty c(x, t) dx}{\int_0^\infty c(x, 0) dx} \times 100 \quad (3.12)$$

avec

$\int_0^\infty c(x, 0)dx$  : intégration du profil de concentration d'iode initial sur toute l'épaisseur,  
 $\int_0^\infty c(x, t)dx$  : intégration du profil de concentration d'iode à l'instant  $t$  sur toute l'épaisseur.

En variables réduites, en posant

$$\int_0^\infty c(x, 0)dx = c_0\sigma \int_0^\infty \bar{c}(\bar{x}, 0)d\bar{x} \text{ et}$$

$$\int_0^\infty c(x, t)dx = c_0\sigma \int_0^\infty \bar{c}(\bar{x}, \bar{t})d\bar{x}$$

avec  $\bar{t} = \frac{tD}{\sigma^2}$ , on obtient :

$$\% \text{perte d'iode} = \frac{\int_0^\infty \bar{c}(\bar{x}, 0)d\bar{x} - \int_0^\infty \bar{c}(\bar{x}, \bar{t})d\bar{x}}{\int_0^\infty \bar{c}(\bar{x}, 0)d\bar{x}} \times 100 \quad (3.13)$$

Ces intégrales sont évaluées numériquement. L'ajustement entre le pourcentage de perte simulé et le pourcentage de perte d'iode expérimental permet de connaître le temps sans dimension  $\bar{t}$ . On en déduira comme précédemment la constante de vitesse du relâchement ou le coefficient de diffusion apparent et la transparence de surface ou les trois selon les phénomènes de perte mis en jeu.

Dans le cas où il y a plusieurs profils d'iode mesurés pour différents temps de recuit à une même température, nous calculons les produits  $kt$ ,  $Dt$  et  $Kt$  en fonction du temps de recuit  $t$ . La pente des droites représente alors la constante de vitesse moyenne, le coefficient de diffusion moyen et la transparence de surface moyenne.

Nous allons maintenant présenter les résultats expérimentaux obtenus dans l'étude de la diffusion de l'iode dans le zirconium. Nous commençons par l'iode stable et nous terminons par l'iode radioactif.

## 3.2 Analyse du comportement de l'iode stable dans le zirconium

Dans le cas de l'iode stable, les deux grandeurs mesurables sont le profil de distribution de l'iode et la perte globale d'iode. L'évolution des profils d'iode nous permet de mettre en évidence le phénomène de perte d'iode mis en jeu et de déterminer les constantes de vitesse du relâchement, les coefficients de diffusion et les transparences de surface de l'iode dans le zirconium, pour nos températures d'étude. Les pertes en iode nous permettent d'affiner ces valeurs.

### 3.2.1 Résultats expérimentaux de l'évolution du profil de concentration et du pourcentage de perte en iode par RBS

Après chaque implantation en iode, tous les échantillons sont analysés par RBS pour connaître le profil initial. Après chaque recuit, caractérisé par une température et une durée, ils sont de nouveau analysés en RBS. La nécessité d'avoir une bonne séparation entre le profil de distribution de l'iode et le front de montée du zirconium impose d'effectuer ces analyses avec des  $\alpha$  de 3 MeV. Ceci est illustré par la Figure 3.3 présentant un

spectre RBS réalisé sur un échantillon de zirconium implanté en iode. L'encart présente l'évolution du pic d'iode en fonction de la durée des recuits thermiques à 700°C.

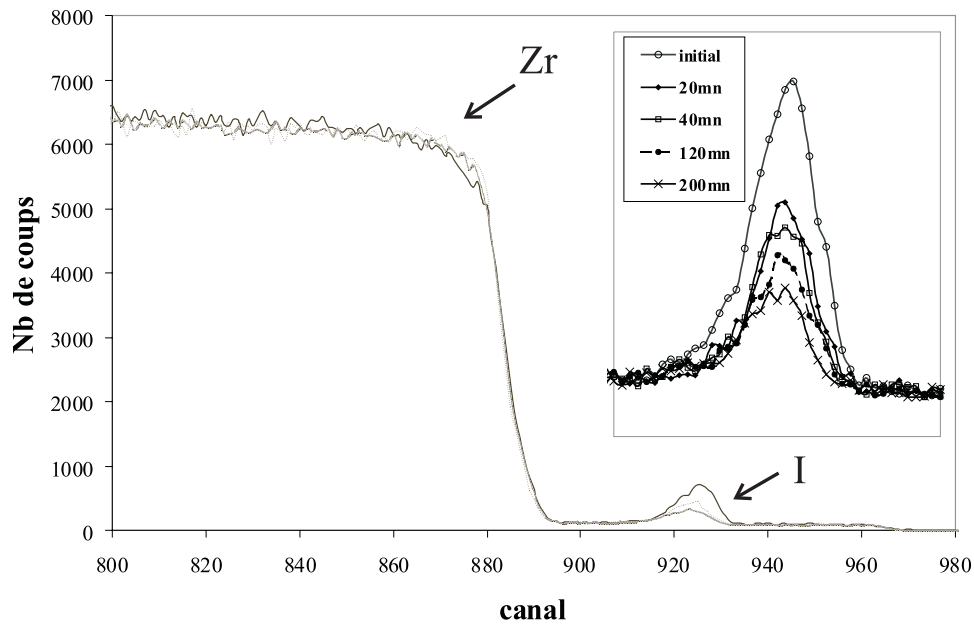


FIG. 3.3: Spectre global RBS ( $E_\alpha = 3$  MeV) d'un échantillon de zirconium implanté en iode stable à une énergie de 100 keV et une fluence de  $10^{16}$  at.cm $^{-2}$ . L'encart représente l'évolution du profil d'iode à 700°C en fonction de la durée de recuit.

#### a) Profil de concentration en iode stable

Après les analyses RBS, on passe du spectre expérimental "distribution du nombre de particules rétrodiffusées en fonction du canal" au profil de répartition "pourcentage atomique en fonction de la profondeur" en utilisant un programme de simulation. La Figure 3.4 présente l'évolution du profil de répartition de l'iode stable à 700°C pour des durées de recuit de 20, 40, 120 et 200 mn.

Nous remarquons que le profil d'iode diminue au cours des recuits, ce qui est significatif d'une perte en iode. Cette perte est importante durant les 20 premières minutes, puis elle évolue plus lentement. Nous observons la même chose pour chaque température entre 400°C et 700°C. Cependant, pour les températures inférieures à 600°C, la phase de relâchement rapide en iode a lieu sur des durées de recuit supérieures à 20 mn. Plus la température est basse, plus ce relâchement dure longtemps.

#### b) Pourcentages de perte en iode stable

Par intégration des profils d'iode, on peut alors connaître la quantité d'iode présente dans l'échantillon. En prenant comme référence le profil non recuit, nous pouvons mesurer



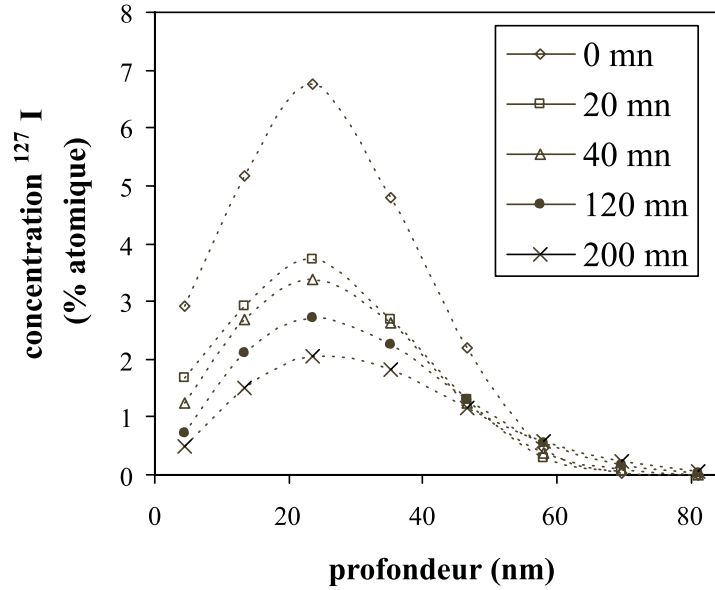


FIG. 3.4: Evolution des profils de distribution de l'iode stable en fonction de la durée des recuits à 700°C : initial, 20, 40, 120 et 200 mn.

les pourcentages de perte en iode après chaque recuit et pour chaque température. Ces résultats sont présentés Figure 3.5. Nous avons représenté le pourcentage de perte en fonction de  $\sqrt{t}$  car la quantité d'iode qui traverse une surface est liée au déplacement moyen des atomes, lequel est proportionnel à  $\sqrt{Dt}$ ,  $D$  étant le coefficient de diffusion et  $t$  la durée de recuit. Ainsi, une rupture de pente sur cette courbe serait significative d'un changement du coefficient de diffusion. Les droites sont tracées uniquement pour guider l'œil du lecteur.

Nous remarquons deux pentes sur les courbes % perte en  $^{127}\text{I} = f(\sqrt{t})$ .

- La première correspond au phénomène de relâchement important que nous évoquions précédemment. Plus la température est élevée, plus la perte sera importante et plus la durée de ce phénomène sera courte. Pour les températures supérieures à 600°C nous ne connaissons pas la durée réelle de ce phénomène. En effet, nous sommes obligés de recuire les échantillons au minimum 20 mn pour pouvoir négliger la montée en température du tube en inox contenant l'échantillon.
- La deuxième pente est significative d'un phénomène de perte en iode beaucoup plus lent, bien qu'à 700°C la pente soit très importante.

### c) Caractérisation chimique de l'iode par XPS et observation par microscopie électronique en transmission

Nous avons tout d'abord voulu savoir si ce changement de pente était dû à un changement de l'état chimique de l'iode. Pour cela, nous avons étudié le degré d'oxydation de

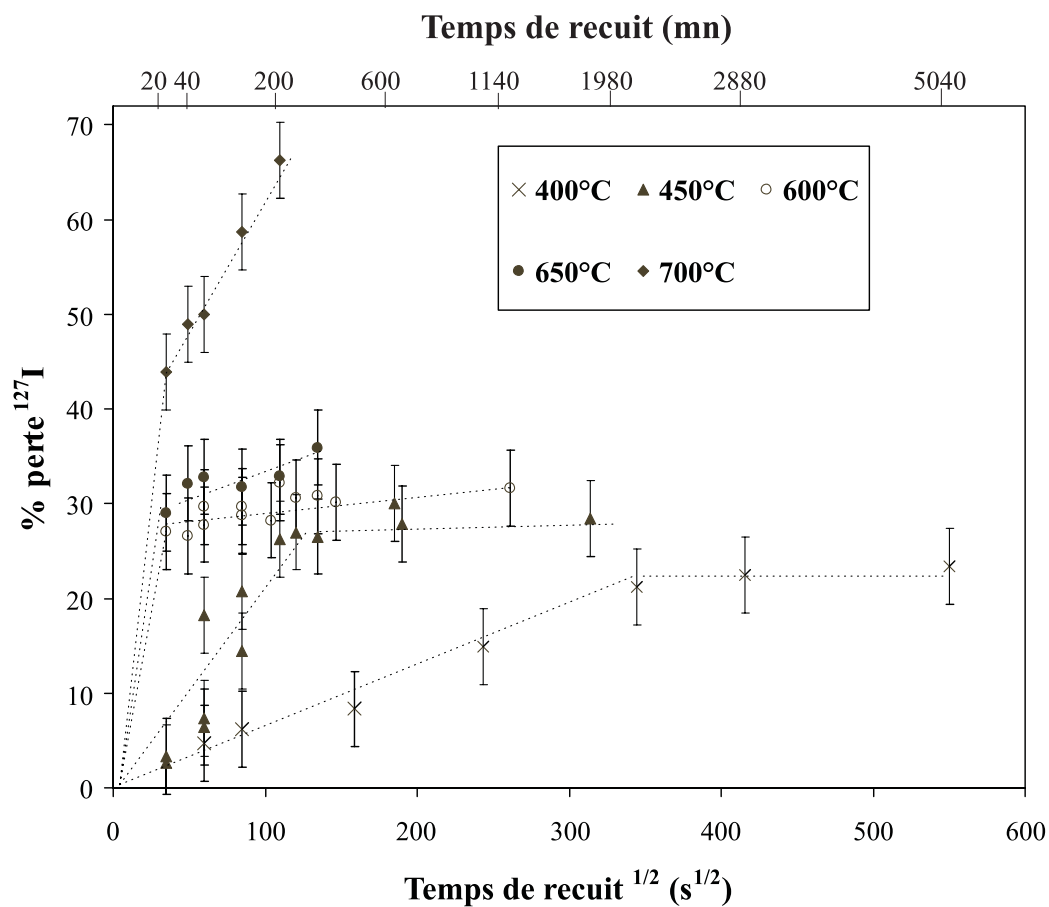


FIG. 3.5: Evolution à 400°C, 450°C, 600°C, 650°C et 700°C des pourcentages de perte en iode stable en fonction de  $\sqrt{t}$ ,  $t$  étant la durée de recuit en s.

l'iode pour des recuits thermiques de 20 mn à 450°C et 700°C en utilisant la spectroscopie de photoélectrons (XPS). Les analyses XPS sont réalisées avec le même appareillage et dans les mêmes conditions que dans l'étude de l'oxydation présentée précédemment. Dans le cas de l'iode, les photoélectrons les plus intenses sont émis à partir des niveaux 3d. Le Tableau 3.1 présente les énergies de liaison des composés susceptibles de se trouver dans notre matériau.

Elément	Pic analysé	Energie de liaison (eV)		
I	$3d_{5/2}$	ZrI <sub>4</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		I <sup>-</sup>	I <sup>0</sup>	I <sup>+5</sup>
		619,4	619,9	623,1

TAB. 3.1: Energie de liaison (eV) de l'iode dans différents composés : ZrI<sub>4</sub>, I<sub>2</sub> et I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Kaufmann 89].

Pour chaque échantillon, une mesure en surface ainsi qu'une mesure après 18 mn d'abrasion ont été réalisées. La Figure 3.6 présente l'évolution de spectres de raies I  $3d_{5/2}$  et I  $3d_{3/2}$  en fonction de la température de recuit. Les spectres présentés Figure 3.6 a) ont été réalisés avant abrasion et ceux de la Figure 3.6 b) après 18 mn d'abrasion ce qui correspond à une profondeur de 18 nm. La vitesse d'abrasion est la même que dans l'étude précédente soit 1 nm.mn<sup>-1</sup>.

Les raies se situent à une énergie de liaison de 619,4 eV comme le montre la Figure 3.6. Quelle que soit la température et quelle que soit la profondeur d'analyse, nous ne remarquons aucun déplacement des raies I  $3d_{5/2}$  et I  $3d_{3/2}$  significatif d'un changement de l'état chimique de l'iode. Le déplacement chimique entre les degrés d'oxydation -1 et 0 étant seulement de 0,5 eV, ce qui est de l'ordre de la résolution expérimentale, il nous est difficile de trancher entre les deux états chimiques.

Toutefois, nous avons également observé en microscopie à transmission des lames minces de zirconium, implantées en iode. Certaines ont été recuites sous vide secondaire à 450°C pendant 30mn. Nous n'avons jamais vu de précipité contenant de l'iode. Ceci nous laisse à penser que l'iode se trouve sous forme I<sup>-</sup> en solution solide dans le zirconium. Des expériences à plus haute température et pour des durées de recuit plus longues devraient permettre de valider cette hypothèse sur tout notre domaine de température.

Les deux phénomènes de relâchement en iode mis en évidence ne semblent pas liés à un changement du degré d'oxydation de l'iode.

Les pourcentages de perte durant le relâchement rapide ne peuvent pas être dus à une diffusion thermique. En effet, comme nous le montre la simulation d'une diffusion présentée Figure 3.2 b), les profils de répartition de l'élément diffuseur s'élargissent au cours des

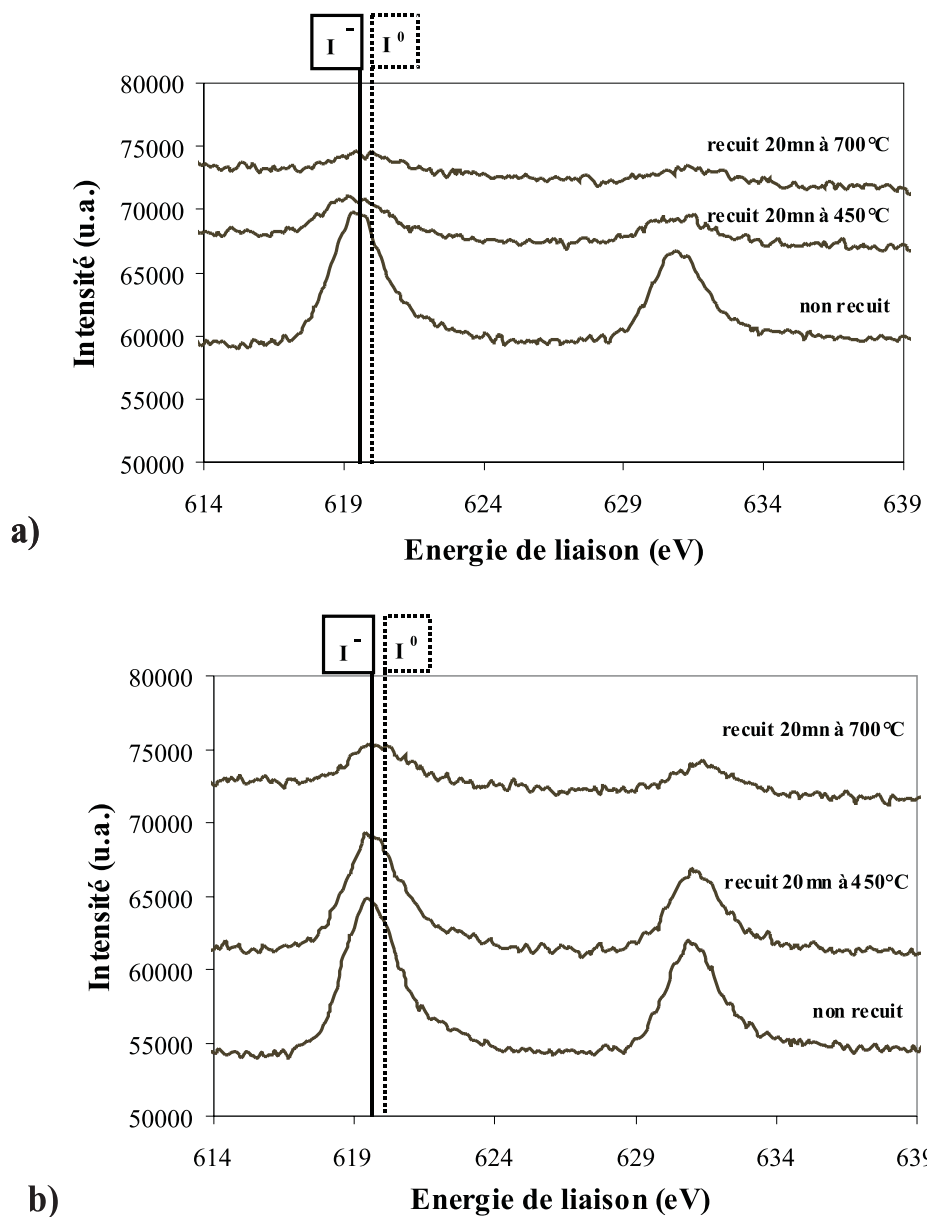


FIG. 3.6: Evolution des raies I  $3d_{5/2}$  et I  $3d_{3/2}$  en fonction de la température de recuit  
a) analyse avant abrasion ; b) analyse après 18 mn d'abrasion.

recuits. Aucun élargissement de pic n'a été observé durant cette phase pour toutes les températures. Ce relâchement rapide en iode est certainement dû à une désorption de l'iode à travers les défauts intrinsèques au matériau et créés lors de l'implantation ionique de l'iode. L'analyse de ce relâchement nous permettra de déterminer une constante de vitesse de relâchement de l'iode dans le zirconium en résolvant numériquement l'équation 3.9. La phase de perte plus lente à 400°C, 450°C, 600°C et 650°C est attribuée à une diffusion de l'iode dans le zirconium. Nous déterminerons des coefficients de diffusion en résolvant l'équation 3.10. A 700°C, la diffusion, ne peut pas être seule responsable du comportement observé : des pourcentages de perte en iode importants et aucun élargissement des profils de répartition. Nous émettons l'hypothèse qu'il se forme à cette température un composé iodé volatil, dont le relâchement vient s'ajouter au phénomène de diffusion. Nous déterminerons, à cette température, un coefficient de diffusion et une constante de vitesse de relâchement en résolvant l'équation 3.11.

Nous exposerons d'abord les résultats obtenus à partir du relâchement rapide en iode, puis ceux obtenus à partir de la phase plus lente.

### 3.2.2 Analyse du relâchement rapide en iode stable

Nous rappelons que ce phénomène est régi par l'équation  $\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -k.c(x,t)$ ,  $k$  étant la constante de vitesse ( $s^{-1}$ ) du relâchement en iode. Cette équation nous permet de déterminer cette constante. Les deux parties suivantes présentent les résultats : tout d'abord ceux obtenus par l'analyse de l'évolution de la perte en iode et ensuite ceux obtenus par l'analyse de l'évolution des profils d'iode.

#### a) Détermination de la constante de vitesse $k$ à partir des pourcentages de perte en iode

Par intégration de l'équation précédente par rapport à  $x$  nous obtenons  $\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = -k.\phi(t)$ ,  $\phi(t)$  étant la quantité d'iode totale dans l'échantillon après le temps de recuit  $t$ . Par intégration par rapport au temps, il vient  $\ln \phi(t) = -k.t + \ln \phi_0$ ,  $\phi_0$  étant la dose initiale implantée.  $\phi(t)$  est déterminé grâce aux pourcentages de perte par la relation :  $\phi(t) = \phi_0 - \% \text{ perte} \times \phi_0$ . Lorsque nous avons plusieurs valeurs de pourcentage de perte pour une même durée de recuit, nous faisons la moyenne de ces valeurs. Pour déterminer  $k$ , nous traçons les droites  $\ln \phi(t) = f(t)$ . Ainsi  $k$  représente la pente de celles-ci (voir Figure 3.7). Les valeurs de  $k$  pour chaque température sont rassemblées dans le Tableau 3.2. Il faut noter qu'une erreur importante existe sur les constantes de vitesse pour les températures supérieures à 600°C étant donné que nous ne possédons qu'une seule mesure.

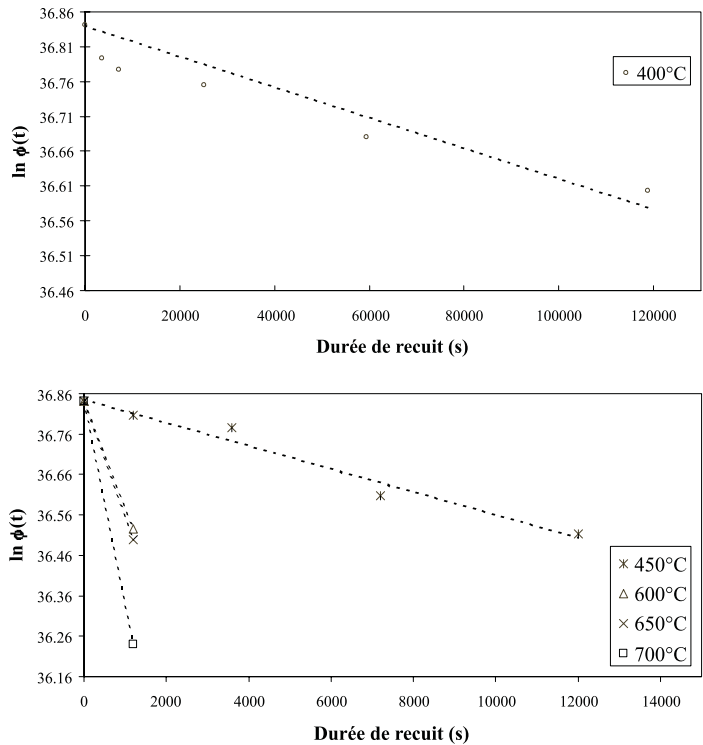


FIG. 3.7: Représentation de  $\ln \phi(t)$  en fonction de la durée de recuit.

Température °C	$k \pm \Delta k$ $s^{-1}$ perte	$k \pm \Delta k$ $s^{-1}$ profil
400	$2,2 \pm 0,3 \times 10^{-6}$	$3,4 \pm 0,4 \times 10^{-6}$
450	$2,1 \pm 0,3 \times 10^{-5}$	$2,8 \pm 0,3 \times 10^{-5}$
600	$2,3 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$
650	$2,5 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$
700	$4,7 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$

TAB. 3.2: Valeurs de la constante de vitesse pour chaque température de 400°C à 700°C déterminées à partir de la perte en iode et de l'évolution du profil.

### b) Détermination de la constante de vitesse $k$ à partir de l'évolution des profils d'iode stable

Nous résolvons numériquement l'équation sans dimension 3.9 présentée dans le paragraphe 3.1.3 b. Le temps sans dimension est  $\bar{t} = k.t$ . Le profil initial est donné par la gaussienne correspondant au profil d'iode au temps  $t = 0$  obtenu expérimentalement par RBS.

La Figure 3.8 présente une illustration des résultats de simulations numériques pour déterminer la constante de vitesse à 450°C, 600°C, 650°C et 700°C. Les symboles représentent le profil de concentration expérimental et les traits pleins, les profils de concentration simulés. La résolution numérique permet d'obtenir le temps  $\bar{t}$  pour lequel le profil d'iode simulé coïncide avec le profil expérimental. On obtient alors la constante de vitesse  $k$ .

Etant donné que nous avons plusieurs profils d'iode mesurés pour différentes durées de recuit  $t$ , nous calculons le produit  $kt$ . Par la suite, pour chaque température nous traçons ce dernier en fonction de  $t$ , ce qui nous permet de trouver une valeur moyenne de la constante de vitesse. Ceci est illustré par la Figure 3.9. Les valeurs sont présentées également dans le Tableau 3.2.

Nous obtenons un très bon accord avec les valeurs obtenues précédemment à partir de l'analyse de l'évolution de la perte en iode.

### c) Diagramme d'Arrhenius de la constante de vitesse du relâchement de l'iode dans le zirconium

La constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp - \left( \frac{E_a}{k_B T} \right) \quad (3.14)$$

$k_0$  : facteur pré-exponentiel ( $s^{-1}$ ),

$E_a$  : énergie d'activation du relâchement de l'iode dans le zirconium ( $eV.at^{-1}$ ),

$k_B$  : constante de Boltzmann ( $8,617.10^{-5} eV.K^{-1}.at^{-1}$ ).

Nous avons reporté sur la Figure 3.10 le logarithme des valeurs des constantes de vitesse rassemblées dans le Tableau 3.2 en fonction de l'inverse de la température.

Ce diagramme d'Arrhenius permet de déterminer le facteur préexponentiel  $k_0$  et l'énergie d'activation du relâchement de l'iode dans le zirconium dont les valeurs sont respectivement  $40 \pm 9 s^{-1}$  et  $0,93 \pm 0,15 eV.at^{-1}$ . Nous reviendrons sur ces valeurs lors de la discussion.

### 3.2.3 Analyse de la diffusion de l'iode stable dans le zirconium

Nous analysons, en terme de diffusion l'évolution lente des profils de distribution et des pourcentages de perte en iode. Nous avons déterminé les coefficients de diffusion pour trois températures : 600°C, 650°C et 700°C. En effet, aux températures inférieures, aucune évolution des profils et des pertes en iode n'a été mesurée. Dans la suite, nous noterons la durée de recuit  $t_d$  exprimant la durée de recuit réelle  $t$  à laquelle nous avons

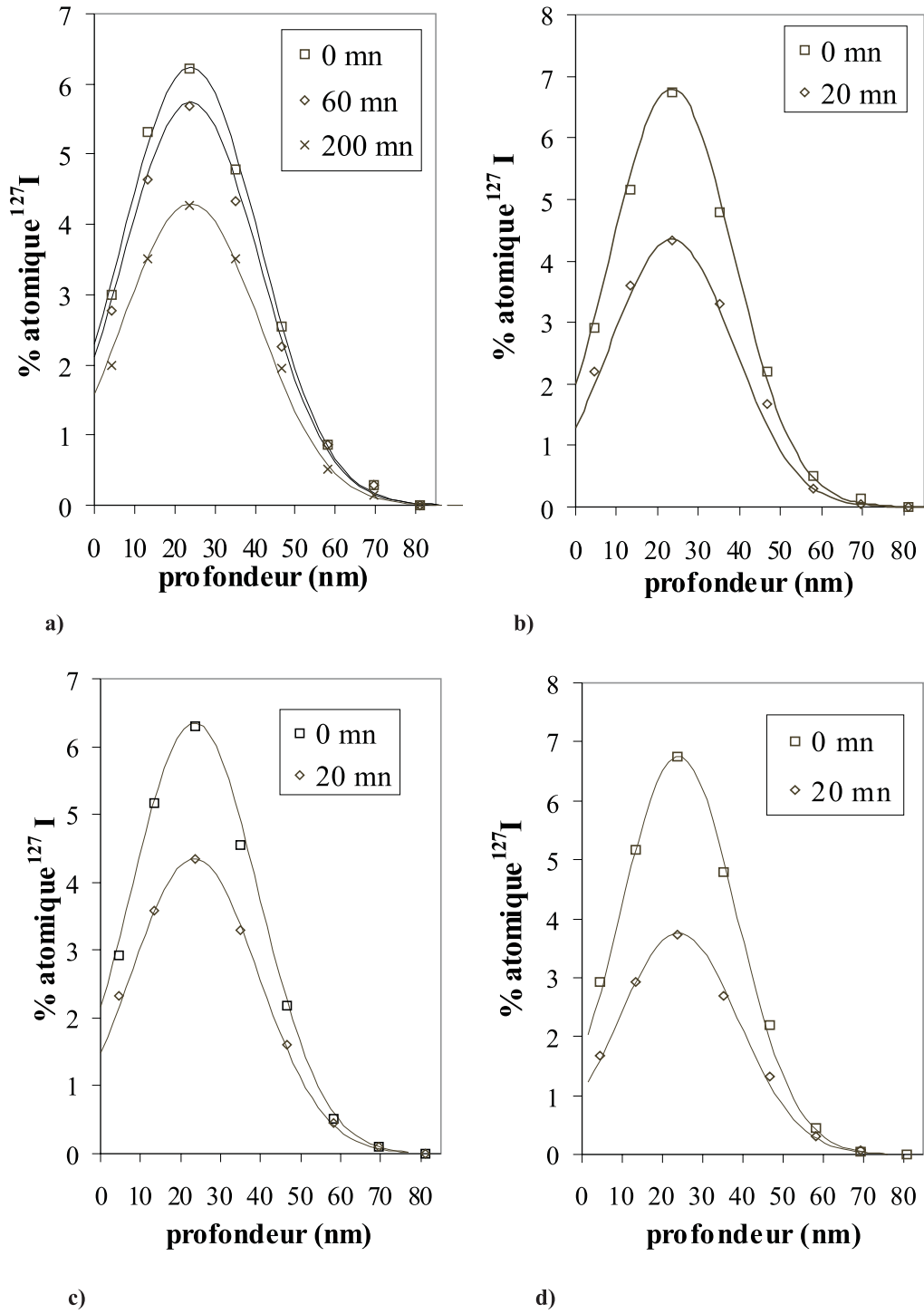


FIG. 3.8: Ajustement entre les profils de distribution d'iode simulés et expérimentaux à : a) 450°C, b) 600°C, c) 650°C et d) 700°C. Les symboles représentent le profil de concentration expérimental et les traits pleins, les profils de concentration simulés.



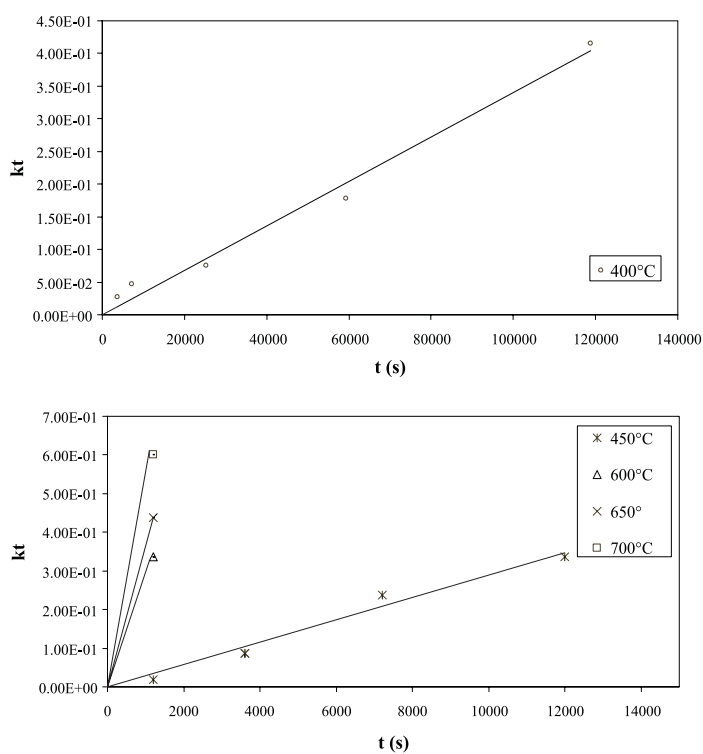


FIG. 3.9: Détermination des valeurs moyennes de la constante de vitesse  $kt = f(t)$  pour chaque température.

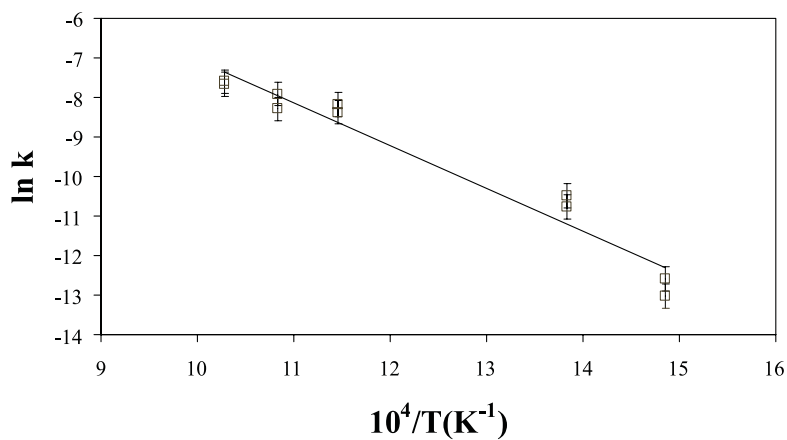


FIG. 3.10: Diagramme d'Arrhenius de la constante de vitesse du relâchement de l'iode stable dans le zirconium dans la phase rapide.

soustrait la durée de relâchement rapide en iode. Les valeurs des coefficients de diffusion ont été calculées en utilisant la simulation numérique basée sur l'équation de diffusion sans dimension 3.10 pour les températures inférieures à 700°C et l'équation 3.11 pour 700°C (voir paragraphe 3.1.3 b). Le temps sans dimension est  $\bar{t}_d = \frac{Dt_d}{\sigma^2}$ . Et les conditions aux limites sont les suivantes :

*Condition initiale* : le profil initial est donné par la gaussienne correspondant au profil d'iode après la phase rapide de relâchement.

*Conditions aux limites* :

- $c(\infty, 0) = 0$ ,
- $D \frac{\partial c(0, t_d)}{\partial x} = Kc(0, t_d)$  avec  $K$ , la transparence de surface ( $\text{cm.s}^{-1}$ ).

Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus à partir de l'évolution du profil de répartition de l'iode et ensuite ceux obtenus à partir de la perte en iode.

#### a) Détermination des valeurs de la transparence de surface et des coefficients de diffusion à partir du profil de concentration

Nous allons maintenant déterminer numériquement les valeurs de la transparence de surface et des coefficients de diffusion. Un exemple de simulation numérique est présenté Figure 3.11. Par ajustement des profils simulés avec les profils expérimentaux, nous déterminons les valeurs de la transparence de surface  $K$  et du coefficient de diffusion  $D$  pour chaque temps de recuit à chaque température. Pour obtenir les valeurs moyennes nous traçons  $Kt_d$  et  $Dt_d$  en fonction de  $t_d$ . Ces droites sont représentées Figure 3.12 respectivement.

Les valeurs de la transparence de surface et des coefficients de diffusion sont rassemblées dans le Tableau 3.3.

Température °C	$D \pm \Delta D$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$K \pm \Delta K$ $\text{cm.s}^{-1}$	$k \pm \Delta k$ $\text{s}^{-1}$
600	$4,2 \pm 0,3 \times 10^{-18}$	$3,5 \pm 0,2 \times 10^{-11}$	-
650	$2,5 \pm 0,3 \times 10^{-17}$	$1,2 \pm 0,2 \times 10^{-10}$	-
700	$1,1 \pm 0,4 \times 10^{-16}$	$2,4 \pm 0,3 \times 10^{-9}$	$2,0 \pm 0,3 \times 10^{-5}$

TAB. 3.3: Valeurs du coefficient de diffusion apparent de l'iode stable dans le zirconium et de la transparence de surface entre 600°C et 700°C. (détermination à partir du profil d'iode)

A 700°C, comme nous l'avons mentionné précédemment, nous avons introduit dans l'équation de diffusion un terme de perte indépendant de toute diffusion. La résolution numérique permet de déterminer également une constante de vitesse de relâchement de  $2,0 \pm 0,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

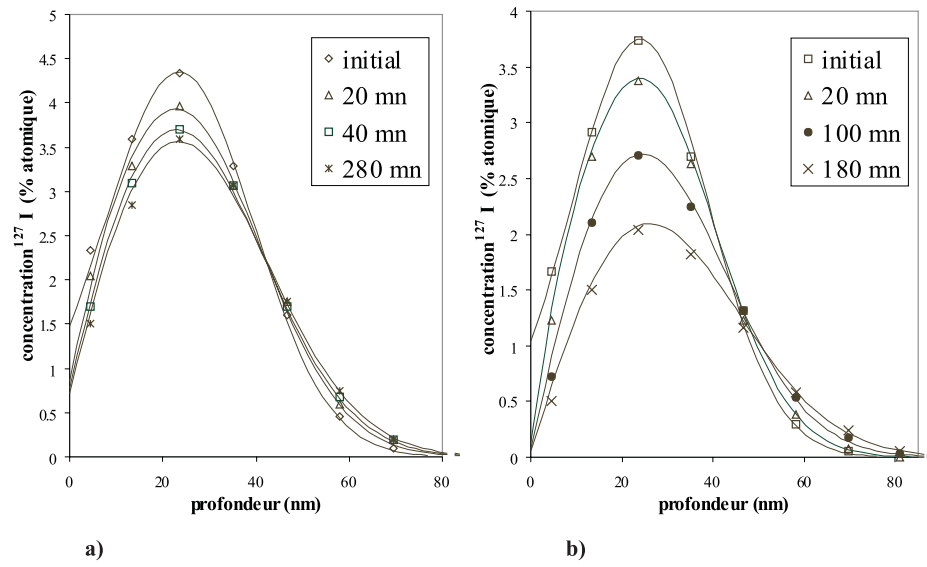


FIG. 3.11: Ajustement entre les profils simulés et les profils expérimentaux. a) 650°C. b) 700°C.

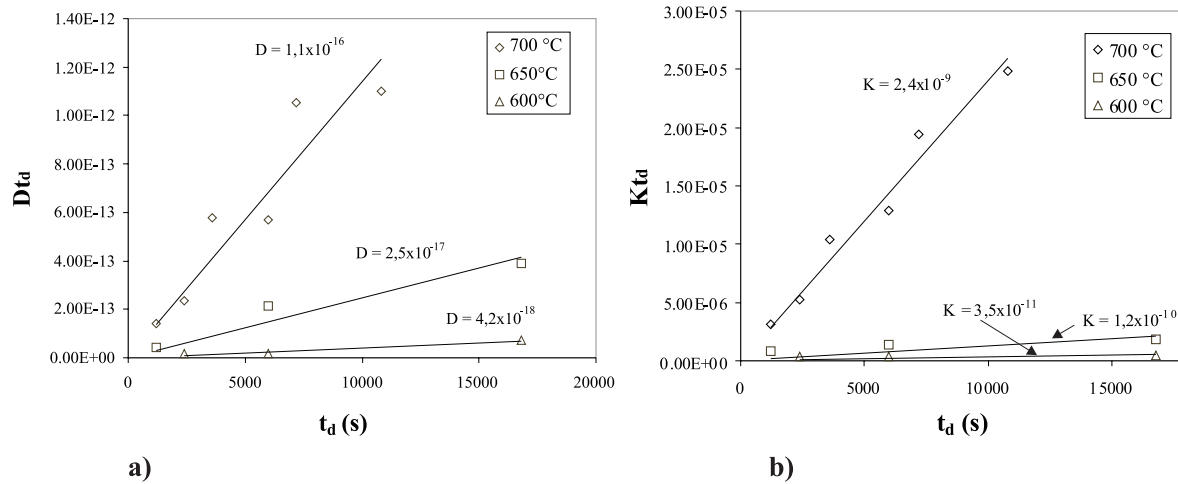


FIG. 3.12: Valeurs moyennes du coefficient de diffusion et de la transparence de surface a) représentation du produit  $Dt_d$  en fonction de  $t_d$  et b) représentation du produit  $Kt_d$  en fonction de  $t_d$  pour chaque température. (détermination à partir de l'évolution du profil d'iode)

### b) Détermination des coefficients de diffusion à partir du pourcentage de perte

L'analyse de la perte en iode permet d'affiner les valeurs des coefficients de diffusion pour chaque température.

De manière identique à l'analyse de l'évolution des profils de concentration, et avec les mêmes conditions aux limites, nous résolvons l'équation de diffusion 3.10. La simulation numérique permet de connaître le profil théorique au temps  $\bar{t}_d$ . Le pourcentage de perte théorique est calculé par intégration de ce dernier. Le bon accord entre le pourcentage de perte théorique et celui déterminé expérimentalement permet d'accéder aux valeurs du coefficient de diffusion apparent. Pour déterminer les valeurs moyennes, nous traçons comme précédemment  $Dt_d$  en fonction de  $t_d$ . Ces valeurs sont rassemblées pour chaque température dans le Tableau 3.4.

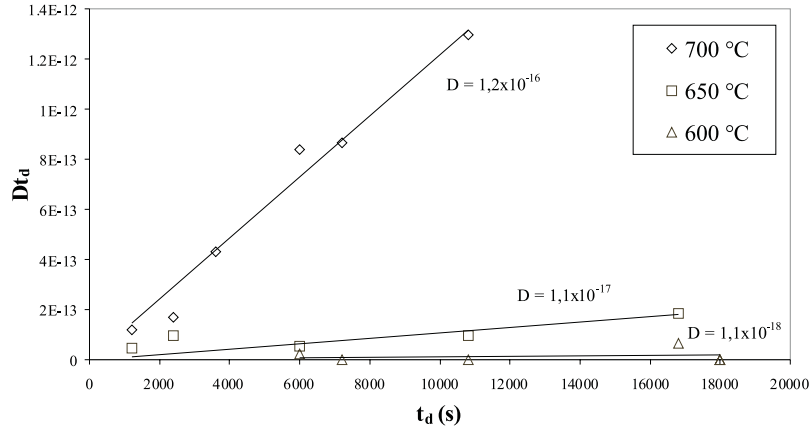


FIG. 3.13: Valeurs moyennes du coefficient de diffusion. Représentation du produit  $Dt_d$  en fonction de  $t_d$ . (détermination à partir de l'évolution de la perte en iode)

Température °C	$D \pm \Delta D$ $cm^2.s^{-1}$
600	$1,1 \pm 0,2 \times 10^{-18}$
650	$1,1 \pm 0,2 \times 10^{-17}$
700	$1,2 \pm 0,3 \times 10^{-16}$

TAB. 3.4: Valeurs du coefficient de diffusion de l'iode dans le zirconium pour chaque température de 600°C à 700°C. (détermination à partir des pourcentages de perte en iode)

## c) Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'iode stable dans le zirconium

Les coefficients de diffusion suivent la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp - \left( \frac{E_a}{k_B T} \right) \quad (3.15)$$

$D_0$  : facteur pré-exponentiel ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),

$E_a$  : énergie d'activation de la diffusion de l'iode dans le zirconium ( $\text{eV}.\text{at}^{-1}$ ).

Nous avons reporté sur la Figure 3.14 le logarithme des coefficients de diffusion rassemblés dans les Tableaux 3.3 et 3.4 en fonction de l'inverse de la température.

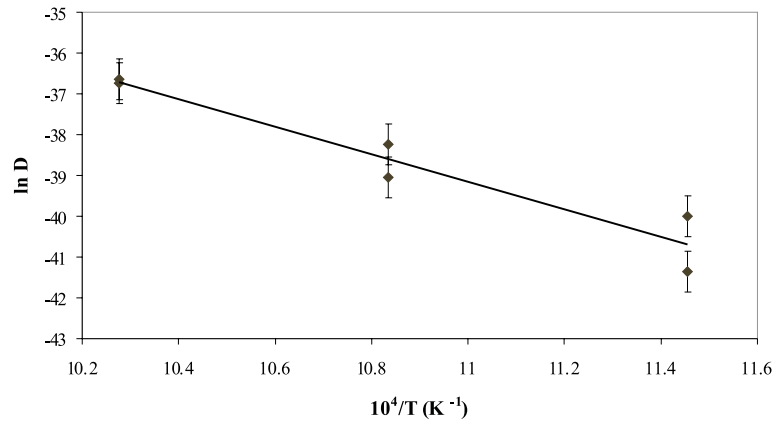


FIG. 3.14: Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'iode stable dans le zirconium.

Ce diagramme d'Arrhenius permet de déterminer le facteur préexponentiel  $D_0$  et l'énergie d'activation dont les valeurs sont respectivement  $0,14 \pm 0,04 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $2,9 \pm 0,2 \text{ eV}.\text{at}^{-1}$ .

### 3.3 Analyse du comportement de l'iode radioactif dans le zirconium

Dans le cas de l'iode radioactif, la seule information que nous avons est la perte en iode. Cependant, l'utilisation d'un marqueur radioactif permet de travailler avec des doses d'implantation beaucoup plus faibles et donc de sonder un domaine de concentration différent. De plus, la sensibilité sur le pourcentage de perte est meilleure. Les doses d'implantation sont de l'ordre de  $10^9 \text{ at.cm}^{-2}$ , ce qui correspond à des activités de l'ordre de 1000 Bq. Les conditions de vide pour les recuits sont identiques à celles utilisées dans le cas de l'iode stable.

### 3.3.1 Méthode de détermination du pourcentage de perte en iode radioactif $^{131}\text{I}$ par spectroscopie gamma

Nous avons mesuré l'activité des échantillons implantés en iode 131 en nous cadrant sur la transition isomérique de l'iode 131 à 364 keV dont l'intensité  $I_\gamma$  correspond à 81% de l'activité. Un spectre de raies  $\gamma$  est présenté sur la figure 3.15.

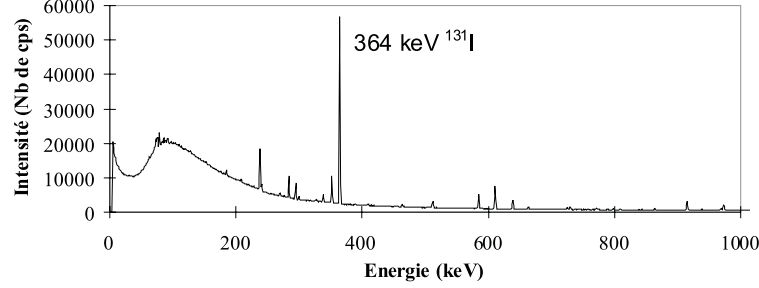


FIG. 3.15: Spectre de raies  $\gamma$  d'un échantillon de zirconium implanté en iode 131 à 100 keV à une dose de  $10^9 \text{ at.cm}^{-2}$ .

Nous avons utilisé un détecteur germanium intrinsèque dont l'efficacité  $\epsilon$  pour la géométrie de détection utilisée a été mesurée en utilisant une source étalon d' $^{152}\text{Eu}$ . Dans ces conditions, l'efficacité de détection sous le pic photoélectrique de 364 keV est de 2%.

L'activité de l'iode radioactif est donnée par :

$$A(Bq) = \frac{N}{t_{\text{comptage}} \epsilon I_\gamma} \quad (3.16)$$

$N$  : aire sous le pic  $\gamma$ ,

$\epsilon$  : efficacité de détection dans la géométrie donnée,

$I_\gamma=0,81$  : rapport d'intensité de la raie à 364 keV,

$t_{\text{comptage}}$  : temps de comptage (s).

Par la suite, le taux de désorption est défini par :

$$\tau = \frac{\text{nombre d'atomes d'iode désorbés}}{\text{nombre initial d'atomes d'iode}} \quad (3.17)$$

Le nombre d'atomes d'iode 131 dans l'échantillon est proportionnel à l'activité et donc à l'aire sous le pic situé à 364 keV. Pour chaque durée de recuit à une température donnée et pour un temps de comptage donné, nous mesurons l'aire  $N$  sous ce pic. Le premier comptage  $N_0$  est pris comme référence. On peut ainsi calculer au temps  $t$  le nombre d'atomes d'iode désorbés, valant  $N_0 - N \exp(\lambda t)$ . Le taux de perte d'iode peut alors s'écrire :

$$\tau = \frac{N_0 - N \exp(\lambda t)}{N_0} \quad (3.18)$$

$N_0$  : aire sous le pic avant recuit, à  $t = 0$ ,

$N$  : aire sous le pic après recuit pour le même temps de comptage que pour  $N_0$ ,

$\lambda$  : constante radioactive de  $^{131}\text{I}$  :  $\lambda = 1,0003 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ( $T=8,02$  jours),

$t$  : temps écoulé entre la mesure initiale avant recuit et la mesure après recuit.

Ceci est illustré par la Figure 3.16 pour la température de recuit  $750^\circ\text{C}$ . La courbe en trait plein représente la décroissance radioactive de  $^{131}\text{I}$  :  $N_0 e^{-\lambda t}$ . Les points représentent l'aire sous le pic d'iode mesuré expérimentalement au temps  $t$  après recuit. Si les points expérimentaux étaient superposés à la courbe de décroissance, la perte en iode serait nulle. A  $750^\circ\text{C}$ , ce n'est pas le cas : nous pouvons donc connaître la perte en iode en faisant la différence entre l'aire sous le pic théorique calculée par décroissance et celle déterminée expérimentalement.

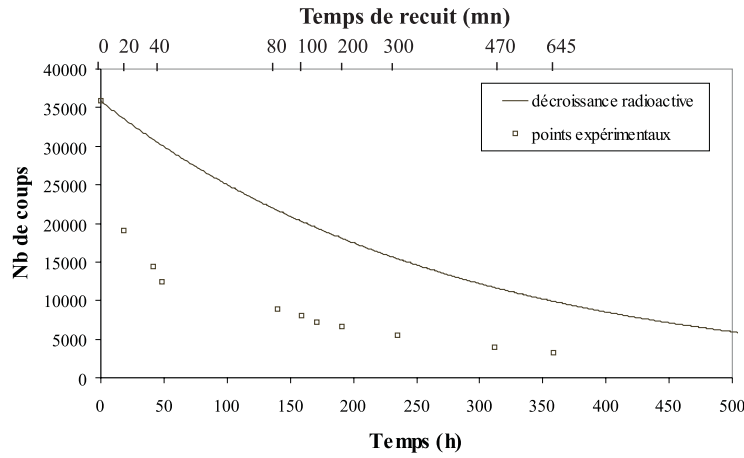


FIG. 3.16: Mise en évidence de la perte en iode radioactif  $^{131}\text{I}$  par spectroscopie gamma. La courbe en trait plein représente la décroissance radioactive de  $^{131}\text{I}$ . Les points représentent l'aire expérimentale sous le pic d'iode après chaque recuit à  $750^\circ\text{C}$ .

A partir de la différenciation du logarithme de l'expression précédente, on en déduit l'erreur statistique :

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{N \exp(\lambda t)}{N_0 - N \exp(\lambda t)} \left( \frac{\Delta N_0}{N_0} + \frac{\Delta N}{N} \right) \quad (3.19)$$

où  $\Delta N_0$  et  $\Delta N$  sont les erreurs statistiques des comptages.

### 3.3.2 Résultats expérimentaux des pourcentages de perte en iode radioactif

La Figure 3.17 présente les résultats des pourcentages de perte en fonction de  $\sqrt{t}$ ,  $t$  étant la durée de recuit. Les températures de recuit varient de  $600^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ . On remarque sur cette figure, comme dans le cas de l'iode stable, deux régimes de perte :

- tout d'abord, une perte importante pour les courtes durées de recuit. Cette perte est de 80% au bout de 20 mn de recuit à 800°C. Par contre, si on regarde les résultats obtenus à 700°C, par comparaison avec l'étude sur l'iode stable, la perte est plus faible : elle est de 30% pour une durée de recuit de 100 mn alors qu'elle était de 45% pour une durée de recuit de 20 mn dans le cas de l'iode stable. Nous déterminerons pour cette phase une constante de vitesse de relâchement comme pour l'iode stable.
- ensuite, une perte beaucoup plus lente. Cette perte permet d'extraire des coefficients de diffusion pour des températures allant de 700°C à 800°C.

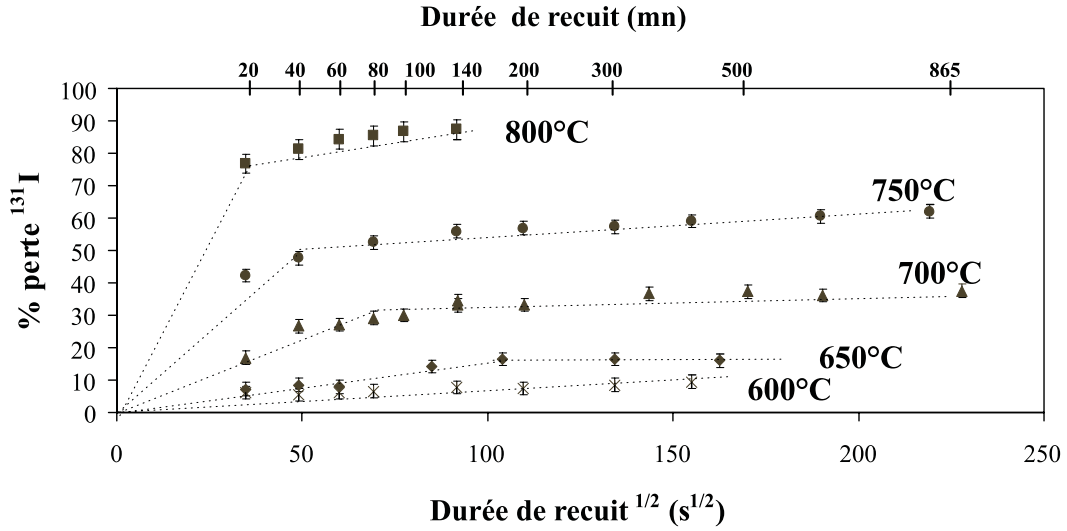


FIG. 3.17: Pourcentage de perte en iode radioactif  $^{131}\text{I}$  en fonction de  $\sqrt{t}$ ,  $t$  étant la durée de recuit en seconde.

### 3.3.3 Détermination de la constante de vitesse de relâchement de l'iode radioactif $^{131}\text{I}$ dans le zirconium

La détermination de la constante de vitesse  $k$  se fait par résolution numérique de l'équation sans dimension 3.9 par rapport au temps en  $\bar{t} = kt$  que nous rappelons ci-dessous :  $\frac{\partial \bar{c}(\bar{x}, \bar{t})}{\partial \bar{t}} = -\bar{c}(\bar{x}, \bar{t})$ . Nous avons choisi les conditions aux limites suivantes :

*Profil initial* : gaussienne donnée par le programme de simulation SRIM présenté dans la partie 3.1.1. Le centre de la gaussienne est situé à 27 nm et la largeur est de 13 nm.

*Conditions aux limites* :  $c(0, t) = 0$  et  $c(\infty, t) = 0$ .



La résolution numérique permet d'obtenir le profil théorique au temps  $\bar{t}$ . Le pourcentage de perte théorique est déterminé par intégration de ce dernier. L'accord entre les pourcentages de perte théorique et expérimental nous donne donc le temps  $\bar{t}$  qui est relié à la constante de vitesse par la relation

$k = \frac{\bar{t}}{t}$ . Etant donné que nous avons plusieurs pourcentages de perte mesurés pour différentes durées de recuits  $t$ , nous calculons le produit  $kt$ . Nous traçons les droites  $kt$  en fonction de  $t$ , ceci est illustré dans la Figure 3.18. Les pentes de ces dernières nous

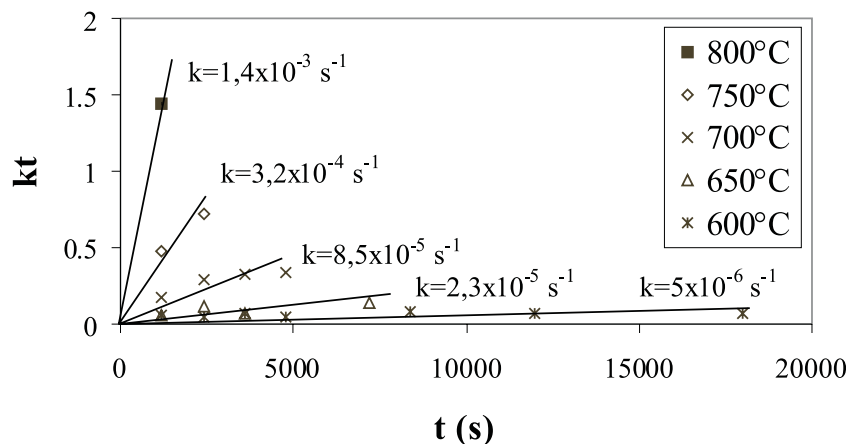


FIG. 3.18: Détermination des valeurs moyennes de la constante de vitesse du relâchement de l'iode radioactif dans le zirconium pour chaque température.

donnent les valeurs des constantes de vitesse pour chaque température. Toutes les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 3.5. Il faut noter qu'il existe une erreur importante sur les constantes de vitesse pour les températures supérieures à 750°C étant donné que nous ne possédons que deux mesures à 750°C et une mesure à 800°C.

Température °C	$k \pm \Delta k$ $s^{-1}$
600	$5 \pm 0,7 \times 10^{-6}$
650	$2,3 \pm 0,6 \times 10^{-5}$
700	$8,5 \pm 1 \times 10^{-5}$
750	$3,2 \times 10^{-4}$
800	$1,4 \times 10^{-3}$

TAB. 3.5: Valeurs de la constante de vitesse du relâchement de l'iode radioactif  $^{131}\text{I}$  pour chaque température de 600°C à 800°C.

### Diagramme d'Arrhenius du relâchement en iode radioactif $^{131}\text{I}$ dans le zirconium

La constante de vitesse  $k$  suit une loi d'Arrhenius  $k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$ . Le diagramme d'Arrhenius, tracé à partir des valeurs de  $k$  données dans le Tableau 3.5, nous permet de déterminer le facteur préexponentiel  $k_0$  et l'énergie d'activation de relâchement de l'iode dans le zirconium qui valent respectivement  $4,4 \pm 0,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  et  $2,2 \pm 0,2 \text{ eV.at}^{-1}$ .

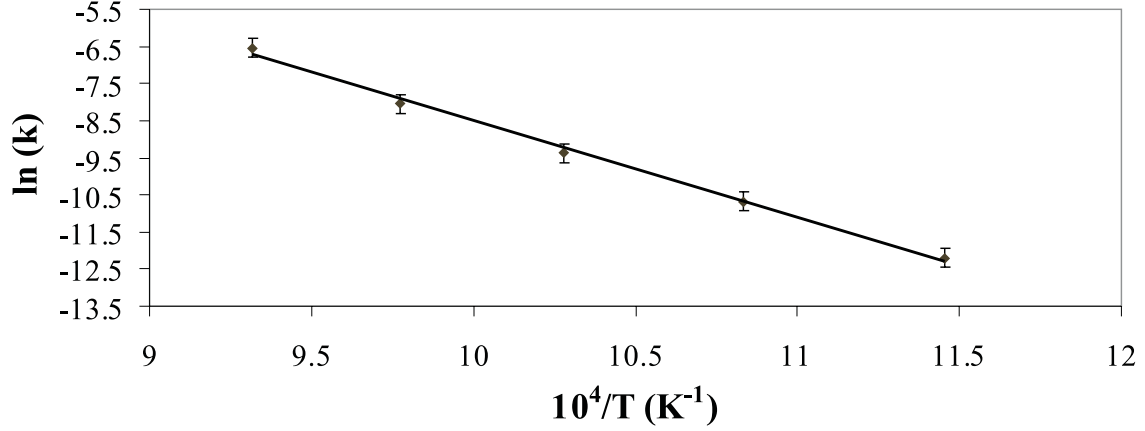


FIG. 3.19: Diagramme d'Arrhenius du relâchement de l'iode dans le zirconium.

#### 3.3.4 Détermination des coefficients de diffusion de l'iode radioactif $^{131}\text{I}$ dans le zirconium

La phase lente, quant à elle, est interprétée comme une diffusion thermique. Les pertes en iode étant trop faibles à  $600^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$ , nous avons déterminé les coefficients de diffusion apparents pour trois températures :  $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ .

La détermination des coefficients de diffusion se fait par résolution numérique de l'équation de diffusion sans dimension 3.10 par rapport au temps avec  $\bar{t}_d = \frac{D t_d}{\sigma^2}$  que nous rappelons ci-dessous :  $\frac{\partial \bar{c}(\bar{x}, \bar{t}_d)}{\partial \bar{t}_d} = \frac{\partial^2 \bar{c}(\bar{x}, \bar{t}_d)}{\partial \bar{x}^2}$ .  $t_d$  représente la durée de recuit réelle  $t$  à laquelle nous avons soustrait la durée du relâchement rapide en iode. Les conditions aux limites que nous avons choisies sont les suivantes :

*Profil initial* : Profil obtenu par la simulation numérique après la phase de relâchement rapide.

*Conditions aux limites* :  $c(0, t_d) = 0$  et  $c(\infty, t_d) = 0$ .

Nous rappelons que la résolution numérique permet d'obtenir le profil théorique au temps sans dimension  $\bar{t}_d$ . Le pourcentage de perte théorique est déterminé par intégration de ce dernier. Lorsqu'il correspond au pourcentage de perte expérimental, nous obtenons

le temps  $t_d$ , qui permet de déduire le coefficient de diffusion par la relation :  $D = \frac{\bar{t}_d \sigma^2}{t_d}$  ; Nous déterminons également les valeurs moyennes du coefficient de diffusion en traçant  $Dt_d$  en fonction de  $t_d$ . Les coefficients de diffusion déduits de cette analyse sont rassemblés dans le Tableau 3.6.

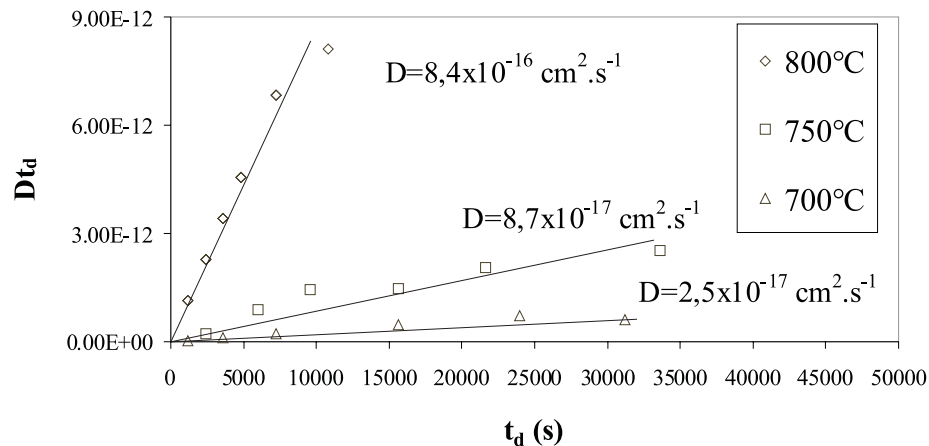


FIG. 3.20: Représentation du produit  $Dt_d$  en fonction de  $t_d$  pour chaque température.

Température °C	$D \pm \Delta D$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
700	$2,5 \pm 0,5 \times 10^{-17}$
750	$8,7 \pm 1,3 \times 10^{-17}$
800	$8,4 \pm 0,9 \times 10^{-16}$

TAB. 3.6: Valeurs du coefficient de diffusion de l'iode radioactif dans le zirconium pour chaque température de 700°C à 800°C.

### Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'iode radioactif $^{131}\text{I}$ dans le zirconium

Nous avons reporté sur la Figure 3.21 le logarithme des coefficients de diffusion rassemblés dans le Tableau 3.6 en fonction de l'inverse de la température. Le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation déduits de ce diagramme sont respectivement  $4,0 \pm 0,2 \times 10^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $3,15 \pm 0,15 \text{ eV} \cdot \text{at}^{-1}$ .

## 3.4 Synthèse des résultats

Nous avons cherché à déterminer le coefficient de diffusion de l'iode dans le zirconium. Pour cela, nous avons travaillé dans deux domaines de concentration : soit quelques %

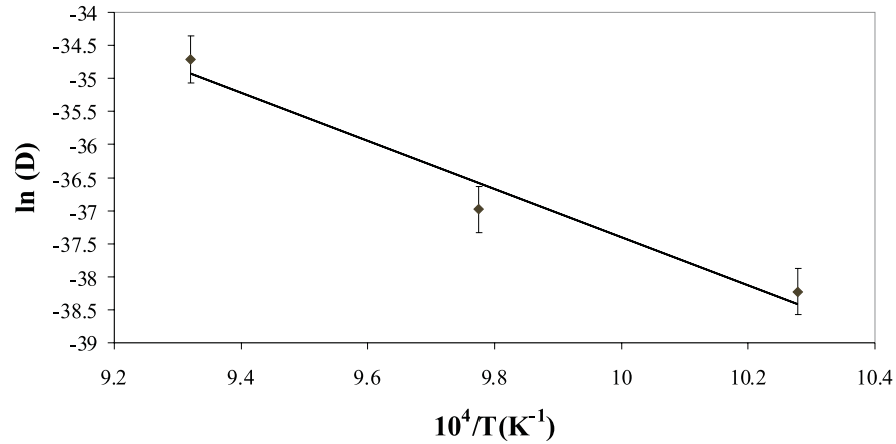


FIG. 3.21: Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'iode radioactif dans le zirconium.

atomiques avec de l'iode stable  $^{127}\text{I}$ , soit des fractions de ppm avec de l'iode radioactif  $^{131}\text{I}$ . Dans les deux cas, nous observons deux phénomènes de perte en iode. Une phase de relâchement rapide et une phase lente de diffusion.

La phase rapide de relâchement qui se produit dès le premier recuit a déjà été observée dans le cas d'implantation d'iode dans la zircone [Brossard 99] et dans l'apatite [Gaillard 2000]. Elle est certainement due à la désorption de l'iode par les défauts intrinsèques du matériau et créés par l'implantation ionique. De cette première phase, nous déterminons une constante de relâchement de l'iode dans le zirconium. Cette dernière varie de  $2,2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  à  $4,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour l'iode stable dans le domaine de température  $400^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$ . Pour l'iode radioactif, elle varie de  $5,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  à  $1,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  dans le domaine de température  $600^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$ . Ceci traduit un relâchement plus important de l'iode stable qui se trouve en quantité pondérale. La constante de relâchement suit une loi d'Arrhenius. Les énergies d'activation du relâchement de l'iode stable et radioactif correspondantes sont respectivement  $0,93 \text{ eV.at}^{-1}$  et  $2,2 \text{ eV.at}^{-1}$ .

En ce qui concerne la phase lente, les coefficients de diffusion apparents ont été déterminés pour l'iode stable, entre  $600^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  et pour l'iode radioactif entre  $700^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . Les coefficients varient de  $4,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $1,1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour l'iode stable et de  $2,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $8,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour l'iode radioactif. On constate à  $700^\circ\text{C}$  que le coefficient de diffusion de l'iode stable est plus grand d'un ordre de grandeur par rapport à celui de l'iode radioactif. Les coefficients suivent également une loi d'Arrhenius. Les énergies d'activation de la diffusion de l'iode stable et de l'iode radioactif sont très proches, elles valent respectivement  $2,9 \text{ eV.at}^{-1}$  et  $3,15 \text{ eV.at}^{-1}$ .

Ces résultats seront discutés dans le Chapitre 6.



# Bibliographie

- [Brossard 99] **F. BROSSARD**, *Etude de la migration de l'iode dans la zircone : Application au stockage des coques*, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon-I, Septembre 1999.
- [Bierstack 80] **J. P. BIRSACK et L. G. HAGGMARK**, Nuclear Instruments and Methods, Vol. 174, p. 257, 1980.
- [Gaillard 2000] **C. GAILLARD**, *Etude de la migration thermique des produits de fission molybdène, technétium et iode dans les apatites*, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon-I, 15 Novembre 2000.
- [Kaufmann 89] **R. KAUFMANN, H. KLEWE-NEBENIUS, G. PFENNIG et H. J. ACHE**, *XPS and AES investigations of the reaction behaviour of iodine with Zircaloy-4 surfaces*, Fresenius Z Anal Chem, Vol. 333, p. 398-400, 1989.
- [Philibert] **J. PHILIBERT**, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Monographies de Physique, Les éditions de Physique.
- [Philibert 96] **J. PHILIBERT, A. C. S. SABIONI et F. DYMENT**, *Difusao em Materiais*, Editora REM (Revista Escola de Minas), 1996.



# Chapitre 4

## Influence des joints de grains, des éléments d'alliage et des hydrures sur la diffusion de l'iode dans le zirconium

Nous avons déterminé dans le chapitre précédent, les coefficients de diffusion de l'iode stable et radioactif dans le zirconium polycristallin. Nous présentons maintenant des études similaires réalisées dans des matériaux différents : du zirconium monocristallin, du Zircaloy-4 et du zirconium polycristallin hydruré.

En comparant la diffusion de l'iode dans un monocristal de zirconium à celle dans du zirconium polycristallin, nous avons examiné l'influence des joints de grains. Nous avons travaillé sur du Zircaloy-4 pour mettre en évidence l'influence des éléments d'alliage et nous rapprocher du contexte industriel. Nous avons également regardé l'influence de la présence d'hydrures dans du zirconium polycristallin là encore pour nous rapprocher du contexte industriel puisqu'en réacteur les gaines sont hydrurées.

### 4.1 Influence des joints de grains

Cette étude a été réalisée avec de l'iode radioactif  $^{131}\text{I}$  car cette technique présente une meilleure sensibilité. Les échantillons sont implantés et recuits sous vide dans les mêmes conditions que celles présentées dans l'étude sur le zirconium polycristallin. Nous avons choisi deux températures d'étude :  $750^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . Les pourcentages de perte pour les deux matériaux et pour les deux températures sont représentés dans la Figure 4.1.

- Les pourcentages de perte dus au relâchement rapide en iode sont légèrement plus faibles pour le zirconium monocristallin. En effet, à  $800^\circ\text{C}$ , il y a un écart de 8% de perte en iode entre le zirconium polycristallin et le zirconium monocristallin, ce qui est supérieur aux barres d'erreur. A  $750^\circ\text{C}$ , la différence n'est que de 5% mais elle est toujours supérieure à la barre d'erreur. A  $800^\circ\text{C}$ , la constante de relâchement



vaut  $1,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  dans du zirconium polycristallin et  $1,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  dans du zirconium monocristallin. A  $750^\circ\text{C}$ , les valeurs sont  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour le zirconium polycristallin et  $3,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour le zirconium monocristallin.

- L'évolution des pourcentages de perte dus à la diffusion de l'iode est identique pour le zirconium polycristallin et le zirconium monocristallin pour les deux températures.

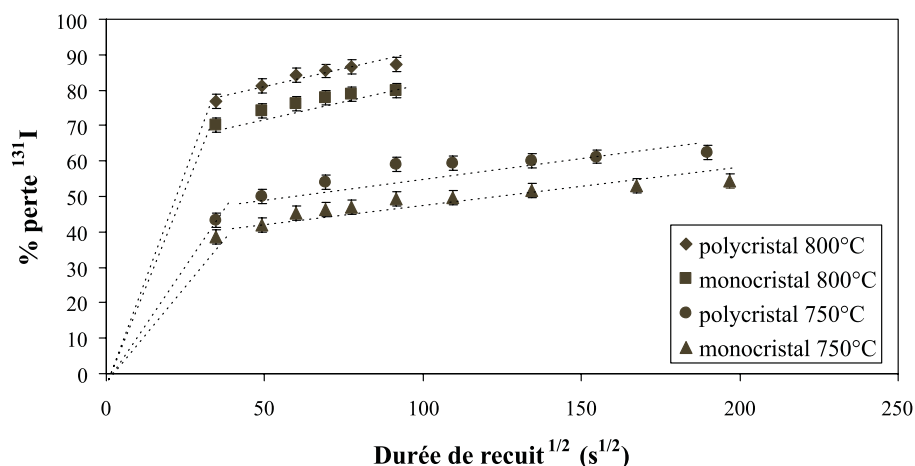


FIG. 4.1: Comparaison des pourcentages de perte en iode radioactif  $^{131}\text{I}$  entre le zirconium polycristallin et le zirconium monocristallin à  $750^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ .

Les joints de grains jouent par conséquent un rôle peu important dans la phase de relâchement rapide et ne jouent aucun rôle dans la phase diffusionnelle. Par conséquent, la diffusion de l'iode que nous mesurons dans le zirconium polycristallin est une diffusion intragranulaire.

## 4.2 Influence de la présence d'éléments d'alliage

Pour regarder l'influence des éléments d'alliage, nous avons fait une étude de diffusion thermique sur des échantillons de Zircaloy-4 recristallisé. Cette étude a été réalisée également avec de l'iode radioactif  $^{131}\text{I}$ . Les recuits ont été effectués dans les mêmes conditions de vide et dans le même domaine de température ( $600^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ ) que pour le zirconium polycristallin. Les pourcentages de perte en iode sont présentés sur la Figure 4.2. Les résultats obtenus dans le zirconium polycristallin sont également présentés sur cette figure. Il n'y a pas de différence significative sur les pourcentages de perte en iode entre les deux matériaux. Les constantes de vitesse de relâchement et les coefficients de diffusion de l'iode dans le Zircaloy-4 sont donc identiques à ceux déterminés dans le zirconium (cf. Chapitre 3, partie 3.3.4).

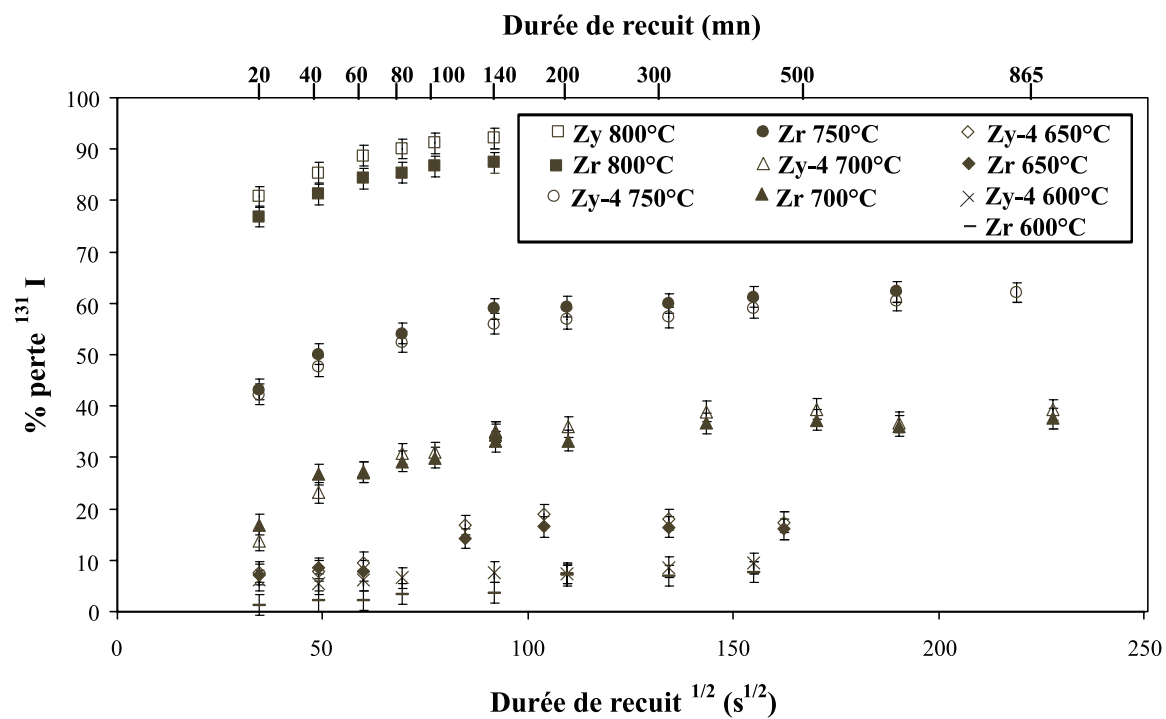


FIG. 4.2: Comparaison des pourcentages de perte en iode radioactif  $^{131}\text{I}$  entre le zirconium et le Zircaloy-4.

Les éléments d'alliage semblent ne jouer aucun rôle aussi bien sur le relâchement rapide en iode que sur la diffusion de l'iode.

### 4.3 Influence de la présence d'hydrures dans le zirconium polycristallin

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre 2, l'élaboration d'échantillons hydrurés impose de recuire sous vide les échantillons pour détruire la couche d'oxyde de surface avant le chargement gazeux. Nous appelons ce recuit, *recuit préliminaire*. Avant de commencer l'étude de diffusion de l'iode dans des échantillons hydrurés, nous avons regardé l'influence de ce recuit préliminaire sur la diffusion de l'iode dans le zirconium. Nous qualifions dorénavant d'échantillon *précuit*, un échantillon ayant subi ce recuit préliminaire.

#### 4.3.1 Influence d'un précuit sous vide

Cette étude a été réalisée tout d'abord, avec de l'iode radioactif sur du zirconium polycristallin et sur du zirconium monocristallin : les échantillons ont été précuits à 700°C sous vide secondaire pendant 1 heure puis implantés en iode. Ensuite, l'étude de diffusion a été réalisée à 750°C. Les résultats des pourcentages de perte sont présentés dans la Figure 4.3. Nous avons également représenté sur cette figure les pourcentages de perte obtenus à la même température dans le cas d'échantillons de zirconium polycristallin et monocristallin non précuits.

- Les pourcentages de perte dus au relâchement rapide en iode sont plus faibles dans le cas d'échantillons de zirconium précuits. De plus, ce relâchement semble durer plus longtemps. Nous remarquons la même chose sur les monocristaux. Le Tableau 4.1 rassemble les valeurs des constantes de vitesse du relâchement en iode obtenues à 750°C dans du zirconium polycristallin précuit et non précuit ainsi que dans du zirconium monocristallin également précuit et non précuit.

	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$
polycristal	$3,2 \times 10^{-4}$
polycristal précuit	$1,7 \times 10^{-4}$
monocristal	$3,5 \times 10^{-4}$
monocristal précuit	$1,1 \times 10^{-4}$

TAB. 4.1: Valeurs des constantes de vitesse à 750°C déterminées dans du zirconium polycristallin et du zirconium monocristallin précuit et non précuit.

- L'évolution des pourcentages de perte dus à la diffusion de l'iode dans le zirconium est identique entre les échantillons précuits et non précuits que ce soit pour le zirconium polycristallin ou monocristallin.
- Précédemment, dans le paragraphe 4.1, en comparant les pourcentages de perte en iode entre un polycristal et un monocristal, nous avons montré, d'une part, que le relâchement rapide était légèrement plus élevé dans le cas du zirconium polycristallin, et d'autre part, que la phase diffusionnelle était identique. Nous remarquons la même chose sur des échantillons précuits.

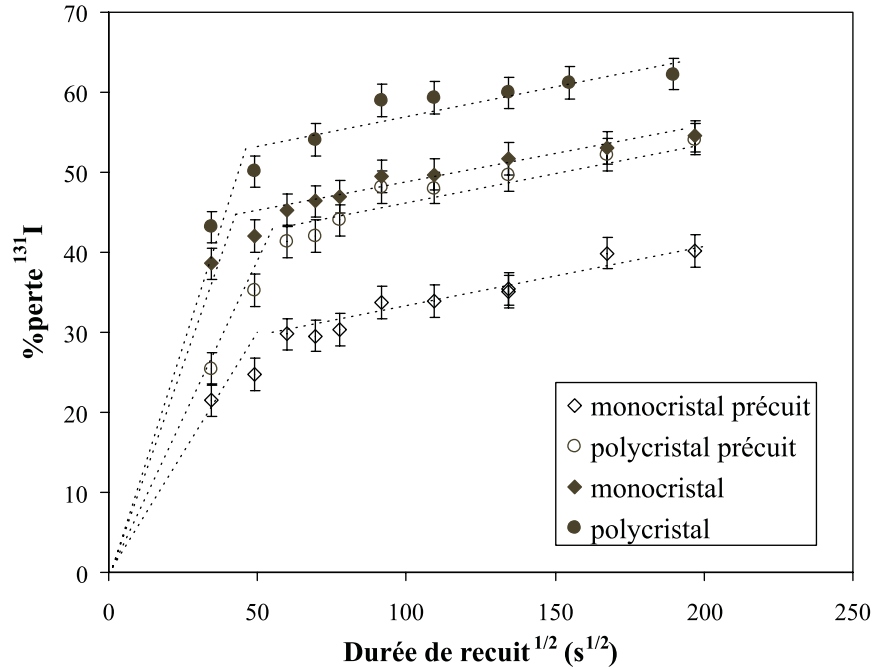


FIG. 4.3: Evolution à 750°C des pourcentages de perte en iode radioactif  $^{131}\text{I}$  dans le zirconium polycristallin et monocristallin non précuits et dans les mêmes matériaux précuits sous vide à 700°C pendant 1 heure.

Nous avons également réalisé cette étude avec de l'iode stable qui permet de suivre l'évolution des profils de distribution. L'échantillon a été tout d'abord précuit à 700°C pendant 3 heures puis implanté en iode. L'étude de la diffusion a été réalisée à 500°C. Les profils de distribution d'iode sont présentés Figure 4.4.

L'évolution des profils d'iode est plus lente dans le cas des échantillons précuits. Les pourcentages de perte déduits de l'évolution des profils sont présentés Figure 4.5.

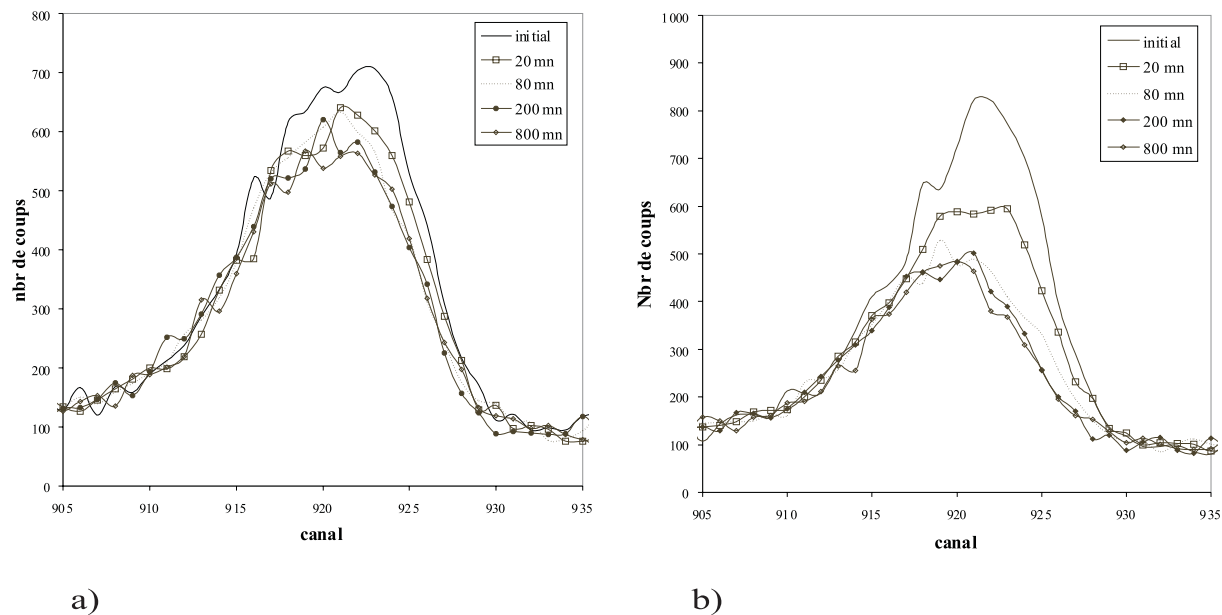


FIG. 4.4: Evolution à 500°C du profil d'iode en fonction de la durée de recuit pour : a) un échantillon non précuit ; b) un échantillon précuit à 700°C pendant 3 heures.

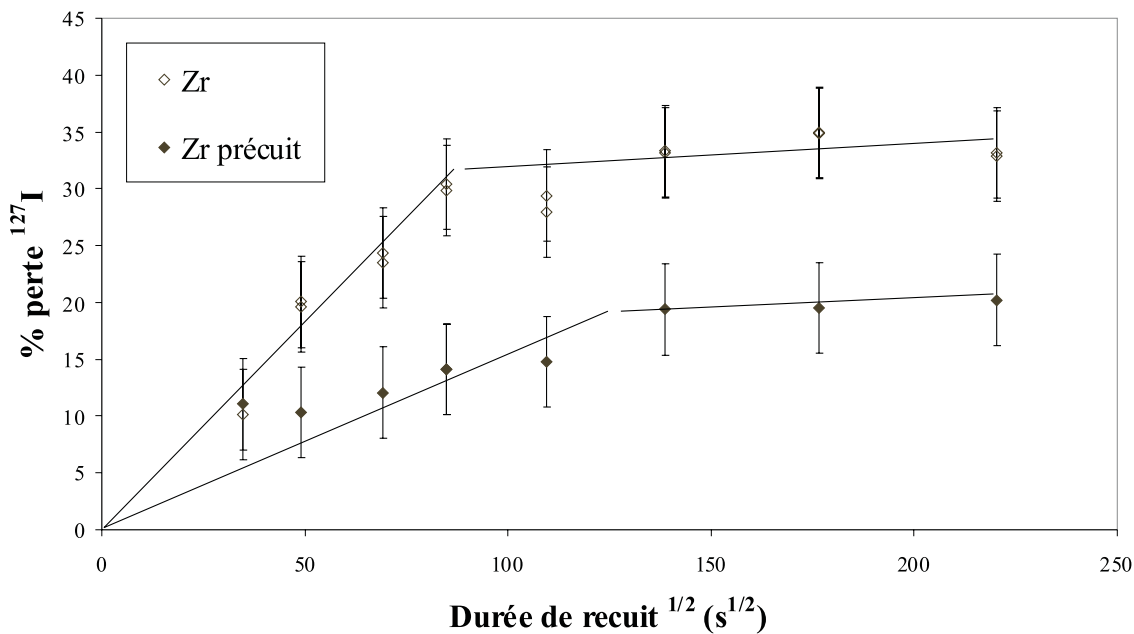


FIG. 4.5: Evolution à 500°C des pourcentages de perte en iode stable entre un échantillon non précuit et un échantillon précuit à 700°C pendant 3 heures.

- Le relâchement rapide en iode est plus faible pour l'échantillon recuit. Il est de 30% pour l'échantillon non précuit et de 15% pour l'échantillon précuit. Ceci nous permet d'obtenir des valeurs de la constante de vitesse de relâchement à 500°C :  $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  dans le zirconium polycristallin précuit et  $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  dans le zirconium polycristallin non précuit.
- La phase diffusionnelle est la même pour le zirconium précuit et non précuit.

Les études réalisées aussi bien en iode radioactif qu'en iode stable montrent que le précuit sous vide des échantillons a un effet non négligeable sur le relâchement rapide en iode et aucun effet sur la diffusion de l'iode.

Nous pouvons donc comparer la diffusion de l'iode dans le zirconium hydruré à celle dans des échantillons de zirconium non précuits. Par contre, nous devons comparer le relâchement rapide en iode à celui obtenu dans des échantillons de zirconium précuits dans les mêmes conditions que celles utilisées pour fabriquer les échantillons hydrurés.

#### 4.3.2 Influence de la présence d'hydrures

La présence d'hydrures dans les échantillons de zirconium polycristallin nous oblige à travailler à des températures inférieures à 550°C. En effet, l'hydrure- $\delta$  fabriqué est stable en dessous de cette température. Nous avons donc choisi de travailler à 500°C sur deux échantillons hydrurés respectivement à 3700 et 7200 ppm massique. Avant le chargement gazeux, ces deux échantillons ont été précuits sous vide à 700°C pendant 3 heures. Puis, ils ont été implantés en iode stable dans les mêmes conditions que pour le métal ( $E=100 \text{ keV}$ ,  $\phi=10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ ). Nous avons comparé les résultats obtenus sur les échantillons de zirconium polycristallin hydrurés avec ceux présentés précédemment sur l'échantillon de zirconium polycristallin précuit dans les mêmes conditions. L'évolution des profils de distribution d'iode pour un échantillon de zirconium non hydruré (a) et pour deux échantillons chargés en hydrogène à 3700 ppm (b) et 7200 ppm (c) sont présentés Figure 4.6. On remarque que plus la teneur en hydrogène est élevée, plus l'évolution du profil d'iode est importante. Les pourcentages de perte issus de ces profils sont présentés Figure 4.7.

- Les pourcentages de perte dus au relâchement rapide en iode sont d'autant plus importants que la teneur en hydrogène est élevée. En effet, pour 20 mn de recuit, pour une teneur de 3700 ppm, le relâchement est de 18% alors que pour une teneur de 7200 ppm, il est de 30%. De plus, cette phase de relâchement semble être plus rapide : pour le zirconium précuit cette phase dure 200 mn alors qu'elle dure 40 mn dans le cas d'un échantillon hydruré à 3700 ppm et 20 mn dans le cas d'un échantillon hydruré à 7200 ppm.

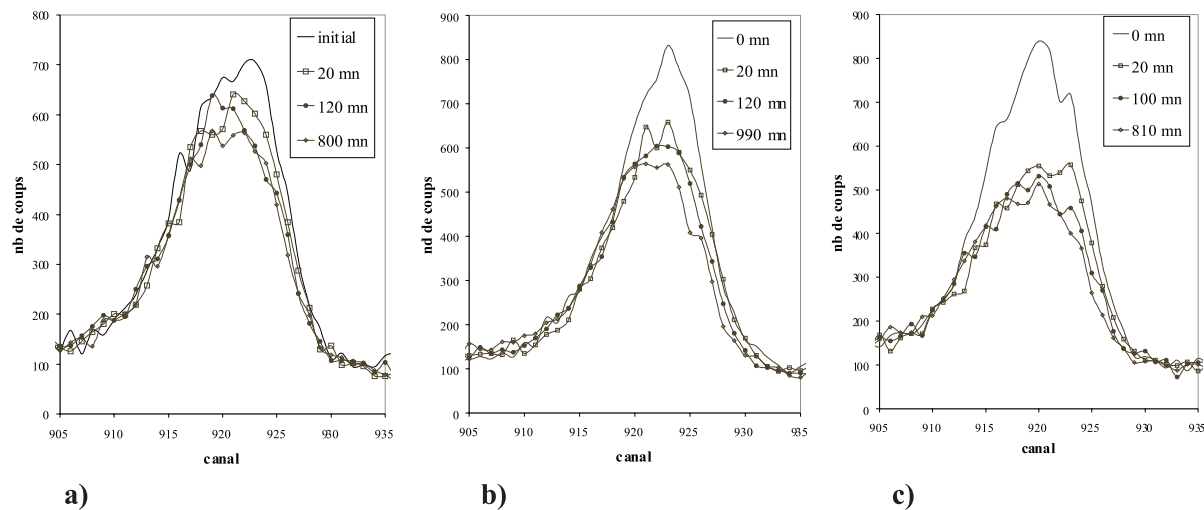


FIG. 4.6: Comparaison de l'évolution des profils de distribution de l'iode à 500°C pour des échantillons de zirconium polycristallin comportant différentes teneurs en hydrogène : a) 0, b) 3700 et c) 7200 ppm massique.

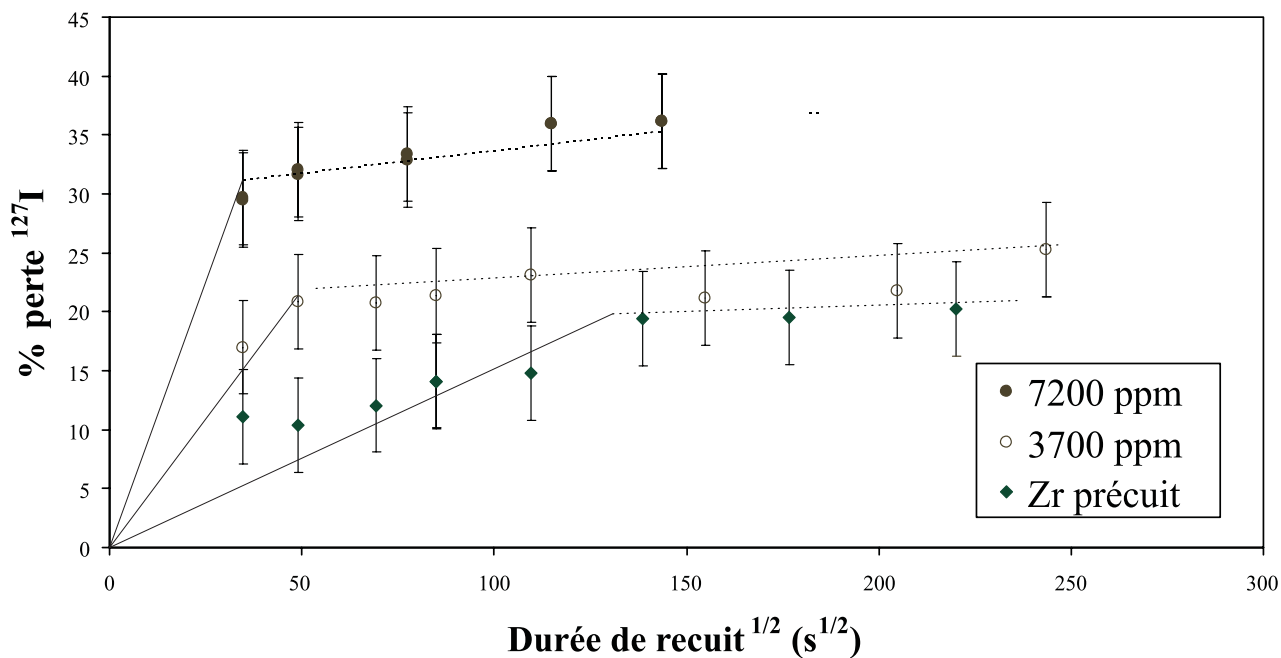


FIG. 4.7: Comparaison des pourcentages de perte en iode stable à 500°C pour des échantillons de zirconium polycristallin comportant différentes teneurs en hydrogène : 0, 3700 et 7200 ppm massique.

- La perte durant la phase lente est légèrement plus importante pour des teneurs élevées en hydrogène.

### Détermination de la constante de vitesse du relâchement de l'iode dans le zirconium hydruré, en fonction de la teneur en hydrogène

Le relâchement rapide en iode est régi par l'équation déjà présentée dans le Chapitre 3 que nous rappelons ci-dessous :  $\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = -k \cdot c(x, t)$ ,  $k$  étant la constante de vitesse du relâchement de l'iode dans le zirconium. Nous avons tout d'abord déterminé cette constante à partir des pertes en iode. En effet, par intégration de l'équation précédente, nous exprimons le logarithme de la quantité globale en iode  $\phi$  dans l'échantillon en fonction du temps de recuit  $t$  par la relation :  $\ln \phi = -kt + \ln \phi_0$ ,  $\phi_0$  étant la quantité d'iode initiale dans l'échantillon soit  $1 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>. La quantité globale d'iode  $\phi$  après recuit est déterminée par la relation :  $\phi = \phi_0 - \phi_0 \times \%perte$ . En tracant le logarithme de  $\phi$  en fonction du temps de recuit  $t$ , la pente de la droite nous donne la valeur de  $k$ . Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 4.2.

Teneur en hydrogène (ppm)	perte			profil		
	0	3700	7200	0	3700	7200
$k$ (s <sup>-1</sup> )	$2 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$

TAB. 4.2: Valeurs moyennes de la constante de vitesse à 500°C pour différentes teneurs en hydrogène.

Nous avons également déterminé ces valeurs par résolution numérique de l'équation précédente adimensionnée par rapport au temps avec  $\bar{t} = kt$ . Le profil initial est déterminé expérimentalement par RBS. Ceci nous permet de connaître le temps adimensionné au bout duquel le profil de distribution simulé coïncide avec l'expérimental. Nous en déduisons la constante de vitesse  $k$  pour chaque teneur en hydrogène et pour chaque durée de recuit. Les valeurs moyennes de  $k$  sont déduites en prenant les pentes des droites de régression  $kt=f(t)$ . Les valeurs ainsi obtenues sont en très bon accord avec celles déterminées à partir de la perte. Elles sont également rassemblées dans le Tableau 4.2.

### Détermination des coefficients de diffusion de l'iode en fonction de la teneur en hydrogène

Nous déterminons des coefficients de diffusion de l'iode dans les échantillons hydrurés à des teneurs de 3700 ppm et 7200 ppm. En effet, pour le zirconium non hydruré les évolutions des profils et des pertes en iode sont trop faibles pour être exploitables. Nous obtenons la valeur du coefficient de diffusion de l'iode stable dans le zirconium non hydruré par extrapolation de la loi d'Arrhenius présentée dans le Chapitre 3. Nous déterminons



les coefficients de diffusion, en utilisant la même résolution numérique de l'équation de diffusion que celle présentée Chapitre 3. Nous la rappelons ci-dessous :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}$$

$D$  étant le coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ). L'adimensionnement par rapport au temps est  $\bar{t} = \frac{Dt}{\sigma^2}$ . Et les conditions initiales sont les suivantes :

*Condition initiale* : le profil initial est donné par la gaussienne correspondant au profil d'iode obtenu expérimentalement par RBS après la phase de relâchement rapide.

*Conditions aux limites* :

-  $c(\infty, t) = 0$

- le flux est proportionnel à la concentration de surface ce qui s'exprime par :

$D \frac{\partial c(0, t)}{\partial x} = Kc(0, t)$  avec  $K$  la transparence de surface ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ ) et  $c(0, t)$  la concentration en surface au temps  $t$ .

La résolution numérique nous permet de connaître le temps adimensionné  $\bar{t}$  pour lequel le profil d'iode simulé est identique à l'expérimental. On en déduit alors la valeur du coefficient de diffusion. Nous déterminons les valeurs moyennes des coefficients de diffusion en prenant les pentes des droites de régression  $Dt = f(t)$ . Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.3.

Teneur en hydrogène (ppm)	0	3700	7200
$D \pm \Delta D$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$1,7 \times 10^{-20}$	$5 \pm 0,6 \times 10^{-18}$	$1,5 \pm 0,3 \times 10^{-17}$

TAB. 4.3: Valeur extrapolée du coefficient de diffusion dans le zirconium non hydruré à 500°C et valeurs moyennes du coefficient de diffusion à 500°C pour deux teneurs d'hydrogène.

## 4.4 Synthèse des résultats

Dans ce chapitre, nous avons étudié la diffusion de l'iode dans différents matériaux : le zirconium monocristallin, le Zircaloy-4, le zirconium polycristallin hydruré. Pour tous les matériaux, nous identifions les deux phénomènes de perte en iode déjà mis en évidence dans le cas de la diffusion de l'iode dans le zirconium polycristallin (voir Chapitre 3). Nous présentons une synthèse des similitudes et différences de ces deux phénomènes entre ces matériaux et le zirconium polycristallin.

Le relâchement rapide en iode est :

- légèrement plus faible dans du zirconium monocristallin,
- identique dans le Zircaloy-4,
- notablement plus faible dans le zirconium polycristallin précuit,

On ne peut pas directement comparer le comportement de l'iode dans le zirconium polycristallin hydruré à celui mis en évidence dans le zirconium polycristallin non hydruré. En effet, le recuit préliminaire a une influence non négligeable sur le relâchement rapide en iode. Il faut donc le comparer à du zirconium précuit dans les mêmes conditions que celles utilisées pour fabriquer le zirconium hydruré. Dans ces conditions, nous remarquons que le relâchement est d'autant plus grand que la teneur en hydrogène est élevée.

La diffusion de l'iode est :

- identique dans du zirconium monocristallin,
- identique dans le Zircaloy-4,
- identique dans le zirconium polycristallin précuit,

En ce qui concerne la phase diffusionnelle, nous pouvons comparer le zirconium polycristallin hydruré aussi bien avec le zirconium polycristallin ou le zirconium polycristallin précuit étant donné que le précuit ne joue aucun rôle dans la diffusion de l'iode dans le zirconium. Nous remarquons que la diffusion est plus importante dans le zirconium hydruré.

Ces résultats seront discutés dans le Chapitre 6.



# Chapitre 5

## Site d'accueil de l'iode dans le zirconium : approche par des calculs *ab initio*

Après avoir déterminé expérimentalement les coefficients de diffusion de l'iode dans le zirconium, nous allons maintenant essayer de déterminer le site d'accueil préférentiel de l'iode dans le réseau hexagonal compact ce qui nous permettra d'obtenir des informations complémentaires pour la compréhension des mécanismes de diffusion mis en jeu. Expérimentalement, nous avons mis en évidence la présence d'oxygène dans le zirconium, nous avons donc voulu regarder l'influence de l'oxygène sur le site d'accueil de l'iode. C'est par une approche avec des calculs *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité que ce problème a été abordé.

### 5.1 Cadre théorique

#### 5.1.1 Systèmes noyaux - électrons

Le solide est un système fortement couplé de deux espèces, électrons et noyaux avec à la fois des interactions entre les deux espèces et au sein d'une même espèce. Ces interactions sont décrites par le hamiltonien  $\hat{H}$  du système. Toute l'information sur l'état du système est contenue dans la fonction d'onde  $\phi$  solution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\phi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (5.1)$$

dont la forme stationnaire pour des potentiels indépendants du temps est :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (5.2)$$

$E$  étant l'énergie du système.

Le hamiltonien  $\hat{H}$  du système est constitué d'une partie cinétique  $\hat{T}$  et d'une partie po-

tentielle  $\hat{V}$  :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (5.3)$$

Soit, de manière explicite (les indices  $N$  et  $e$  se rapportant respectivement aux noyaux et aux électrons) :

$$\hat{T} = \hat{T}_N + \hat{T}_e = \sum_K -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_K^2 + \sum_j -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \quad (5.4)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (5.5)$$

$$= \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} - \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_j \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (5.6)$$

où  $\vec{r}_i$  et  $\vec{r}_j$  représentent respectivement la position du  $i^{\text{ème}}$  et du  $j^{\text{ème}}$  électron  $\vec{R}_K$  et  $\vec{R}_L$  la position du  $K^{\text{ème}}$  et du  $L^{\text{ème}}$  noyau. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger étant impossible du fait du nombre extraordinairement grand de particules mises en jeu et surtout de la corrélation du mouvement de ces particules, des approximations sont nécessaires. La première, dite approximation de Born-Oppenheimer [Born 27] repose sur le fait que la masse du noyau est très supérieure à celle des électrons. Elle consiste donc à supposer que les noyaux sont immobiles et permet ainsi de séparer dans un premier temps l'étude du mouvement des électrons de celui des noyaux. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger se réduit donc, pour une configuration donnée des noyaux, à :

$$\hat{H}^{el}(\vec{r}_i, i = 1, n) \psi(\vec{r}_i, i = 1, n) = E_T^{el} \psi(\vec{r}_i, i = 1, n) \quad (5.7)$$

$\psi(\vec{r}_i, i = 1, n)$  est la fonction d'onde électronique,  $\hat{H}^{el}$  ne contient plus que deux types d'interactions : les interactions entre électrons et les interactions électrons-noyaux. Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permette de simplifier énormément l'équation de Schrödinger, la résolution de cette équation reste néanmoins en pratique impossible. D'autres approximations sont donc nécessaires. Une des plus simples est celles proposée par Hartree. Elle consiste à remplacer la fonction polyélectronique par un produit de fonctions monoélectroniques. Ces dernières satisfont chacune une équation de Schrödinger monoélectronique avec un potentiel provenant du champ moyen des autres électrons. La description de Hartree ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons. Dans ce but, le simple produit des fonctions monoélectroniques doit être remplacé par un déterminant de Slater. Cette approche aboutit à la méthode de Hartree-Fock. Cette méthode ajoute un terme d'échange dans l'équation de Schrödinger. Ce terme rend compte de l'interaction entre deux électrons de même spin, mais ne tient toutefois pas compte de la corrélation, qui résulte, entre autre, du fait que deux électrons de spin différents ne peuvent pas se trouver au même endroit au même moment.

Une approche différente a été adoptée par Thomas et Fermi, qui ont considéré la densité du système comme grandeur fondamentale. Dans les méthodes de la fonctionnelle de la densité, les énergies d'échange et de corrélation sont toutes les deux introduites dans le calcul de manière approchée.

### 5.1.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [Hohenberg 64] et Kohn et Sham [Kohn 65]. Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $n(\vec{r})$ . La valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

L'expression de la fonctionnelle  $E[n]$  pour un ensemble d'électrons dans un potentiel extérieur est :

$$E[n] = F[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (5.8)$$

$$F[n] = T[n] + V_{ee}[n] \quad (5.9)$$

où  $T[n]$  représente l'énergie cinétique des électrons et  $V_{ee}[n]$  le terme d'interaction entre électrons. En principe, il est possible de calculer la densité électronique de l'état fondamental en minimisant directement cette fonctionnelle. Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe pas de formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. L'une des méthodes pour résoudre ce problème consiste à utiliser la formulation de Kohn et Sham. Ces derniers ont montré comment remplacer le problème à plusieurs corps en interaction par un système simple de particules sans interaction ayant la même densité électronique  $n(\vec{r})$  à l'état fondamental. Ils ont extrait de  $F[n]$  la contribution de Hartree  $V_H$  en définissant la fonctionnelle  $G[n]$  suivante :

$$F[n] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[n] \quad (5.10)$$

$$G[n] = T_S[n] + E_{XC}[n] \quad (5.11)$$

où  $T_S[n]$  est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction de densité  $n(\vec{r})$  et  $E_{XC}[n]$  contient les énergies d'échange et de corrélation du système avec interaction.

$$E_{XC}[n] = T[n] - T_S[n] + V_{ee}[n] - V_H[n] \quad (5.12)$$

Cette dernière est par définition la différence entre la valeur exacte de l'énergie cinétique  $T[n]$  et  $T_S[n]$  ainsi que la différence entre le potentiel d'interaction électronique  $V_{ee}[n]$  et le potentiel de Hartree  $V_H[n]$  définie par l'équation 5.16. L'énergie totale du système d'électrons s'écrit alors :

$$E[n(\vec{r})] = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \psi_i(\vec{r}) + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (5.13)$$

$\psi_i(\vec{r})$  étant la fonction d'onde monoélectronique du  $i^{\text{ème}}$  électron. Pour obtenir l'énergie totale du système complet, c'est à dire constitué de N atomes situés aux positions  $\vec{R}_K$ , on doit rajouter à l'équation la répulsion internucléaire entre noyaux de charge  $Z_K$  :

$$E[\psi_i, \vec{R}_K] = E[n(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} \quad (5.14)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H[n(\vec{r})] + V_{XC}[n(\vec{r})] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (5.15)$$

où  $\epsilon_i$  est la valeur propre de l'équation de Kohn-Sham pour le  $i^{\text{ème}}$  électron.  $V_H[n(\vec{r})]$  et  $V_{XC}[n(\vec{r})]$  sont respectivement le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et de corrélation.

$$V_H[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \quad (5.16)$$

$$V_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{\partial E_{XC}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (5.17)$$

La résolution de ce système d'équations conduit à un ensemble de monofonction d'onde  $\psi_i(\vec{r})$  à partir desquelles, la densité  $n(\vec{r})$  est calculée :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1} f_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (5.18)$$

où  $f_i$  est l'occupation de l'état  $i$ .

Pour résoudre explicitement ces équations, il faut connaître la densité  $n(\vec{r})$ . Or elle est calculée à partir des  $\psi_i(\vec{r})$  solutions du système d'équations. Ces équations sont donc auto-cohérentes puisque la densité, solution de ces équations, doit être égale (en théorie) à celle introduite au départ pour les résoudre. Ainsi, les équations de Kohn-Sham doivent être résolues par une technique itérative que l'on peut résumer de la façon suivante :

1. un jeu de fonctions d'onde d'essai  $\psi_i(\vec{r})$  est construit,
2.  $n(\vec{r})$  est calculée à partir de ces fonctions d'onde par l'équation 5.18,
3.  $V_H$  et  $V_{XC}$  sont construits à partir des équations 5.16 et 5.17,
4. l'équation 5.13 est résolue donnant un nouveau jeu de  $\psi_i$ ,
5. une nouvelle densité  $n(\vec{r})$  est calculée,
6. si  $n(\vec{r})_{\text{nouvelle}} = n(\vec{r})_{\text{ancienne}}$ , le calcul a convergé et l'énergie totale est évaluée par l'équation 5.15  
si  $n(\vec{r})_{\text{nouvelle}} \neq n(\vec{r})_{\text{ancienne}}$ , on retourne à l'étape 3.

La forme analytique de tous les termes est connue à l'exception de l'expression exacte du terme d'échange et de corrélation  $V_{XC}$ . Il existe plusieurs approximations de ces termes : l'approximation locale et l'approximation non locale de la densité.

## 5.2 Résolution numérique : principe du code

### 5.2.1 Approximation locale de la densité

Cette approximation connue sous le sigle LDA (Local Density Approximation) consiste à écrire que la densité d'énergie d'échange et de corrélation,  $\epsilon_{XC}[n]$ , d'un système réel est égale à celle d'un gaz d'électrons qui aurait une densité uniforme, égale à la densité locale  $n(\vec{r})$ . Il est alors possible d'écrire :

$$E_{XC}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}(n(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (5.19)$$

où

$$\epsilon_{XC}(n(\vec{r})) = \epsilon_X(n(\vec{r})) + \epsilon_C(n(\vec{r})) \quad (5.20)$$

L'énergie d'échange  $\epsilon_X(n(\vec{r}))$  s'écrit :

$$\epsilon_X(n(\vec{r})) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (5.21)$$

Pour l'énergie de corrélation, le programme utilise la représentation donnée par Perdew et Wang [Perdew 92b]. Le potentiel d'échange et de corrélation, quant à lui, est défini par :

$$V_{XC} = \frac{\delta(E_{XC}[n])}{\delta n} \quad (5.22)$$

### 5.2.2 Approximation du gradient généralisé

Dans l'approximation locale de la densité, le potentiel d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique  $n(\vec{r})$ . Il est possible d'aller au-delà et d'inclure des corrections en gradient. On obtient alors l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) qui donne :

$$E_{XC}[n] = \int n(\vec{r}) f_{XC}(n(\vec{r}), |\vec{\nabla} n(\vec{r})|) d^3 \vec{r} \quad (5.23)$$

$f_{XC}(n(\vec{r}))$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient. Le programme utilise pour cette fonction la formulation de Perdew et Wang [Perdew 92b]. Par la suite, nous comparerons les résultats obtenus avec chacune de ces deux approximations.

Tous les termes des équations de Kohn-Sham 5.15 sont maintenant connus et il ne reste plus désormais, qu'à exprimer les fonctions d'onde d'essai  $\psi_i(\vec{r})$ . Ces fonctions sont construites par des combinaisons linéaires de fonctions de base : orbitales atomiques, ondes planes ou combinaisons des deux.



### 5.2.3 Les bases d'ondes planes

Le théorème de Bloch montre que dans un solide, chaque fonction d'onde électronique  $\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r})$  peut être écrite sous la forme d'un produit d'une fonction périodique  $U_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ , de même période que le cristal et d'un terme de phase  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  :

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = U_{i,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (5.24)$$

Le vecteur  $\vec{k}$  est un vecteur de Bloch. Il appartient à la première zone de Brillouin et obéit à la condition de Bragg :  $(\vec{k} + \vec{G})^2 = |\vec{k}|^2$ .  $\vec{G}$  est un vecteur quelconque de l'espace réciproque qui s'écrit :  $\vec{G} = n_1 \vec{G}_1 + n_2 \vec{G}_2 + n_3 \vec{G}_3$  où  $n_1, n_2, n_3$  sont des entiers relatifs et  $\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3$  sont les trois vecteurs de base du réseau réciproque. La partie périodique  $U_{i,\vec{k}}(\vec{r})$  peut être développée sur une base discrète d'ondes planes dont chaque vecteur est un vecteur du réseau réciproque :

$$U_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (5.25)$$

La somme s'étend sur tous les vecteurs  $\vec{G}$  du réseau réciproque. Chaque fonction d'onde électronique  $\psi_i(\vec{r})$  peut alors s'écrire comme :

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \cdot e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (5.26)$$

Les fonctions d'onde électroniques sont donc développées sur une base discrète mais infinie d'ondes planes en chacun des points  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin. Une approximation est alors nécessaire. En notant que les fonctions d'onde électroniques pour des  $\vec{k}$  proches sont quasiment identiques, les fonctions d'onde sur une région de l'espace des  $\vec{k}$  peuvent être représentées par une fonction en un ensemble de points  $\vec{k}$  judicieusement choisis.

L'un des inconvénients des bases d'ondes planes est qu'elles ne sont pas bien adaptées pour décrire les fonctions d'onde présentant de fortes oscillations. Il faut en effet un grand nombre d'ondes planes pour décrire les fonctions d'onde des électrons de cœur fortement liés au noyau. Une très grande base serait nécessaire pour effectuer un calcul avec tous les électrons et un temps de calcul tout aussi énorme. C'est pourquoi les ondes planes sont utilisées le plus souvent en conjonction avec l'utilisation d'un pseudo-potentiel. Les pseudo-potentiels permettent d'exclure les électrons de cœur, donc de réduire le nombre d'électrons et donc le nombre d'ondes planes.

### 5.2.4 Pseudo-potentiels

Il est bien connu que les propriétés physiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. Suivant cette idée on peut considérer un pseudo-atome composé de deux parties : d'une part, un ion positif qui regroupe le noyau et les électrons considérés comme des électrons de cœur, et d'autre part, l'ensemble des électrons restants étant considérés comme des électrons de valence. Une sphère de rayon  $r_c$

centrée sur l'atome délimite la région de cœur. Le rayon de coupure  $r_c$  doit se situer après le nœud le plus extérieur des fonctions d'onde, de manière à remplacer toute la région contenant les oscillations et avant le dernier extremum. Autrement dit, le fort potentiel du noyau est remplacé par un pseudo-potentiel plus doux qui reproduit les effets du système "électrons de cœur + noyau". Ce qui nous amène à remplacer le potentiel extérieur de l'équation 5.15 dû aux noyaux par une somme de pseudo-potentiels ioniques :

$$V_{ext}(\vec{r}) = \sum_K V^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_K) \quad (5.27)$$

Les fonctions d'onde sont également remplacées par des pseudo-fonctions d'onde, qui par définition ne présentent pas de nœuds à l'intérieur du cœur. Par contre à l'extérieur de cette région, pseudo-potentiel et pseudo-fonctions d'onde de valence sont identiques à un potentiel tous électrons et aux fonctions d'onde correspondantes. Ceci est illustré par la Figure 5.1. Le nombre d'ondes planes nécessaire pour décrire la pseudo-fonction d'onde est beaucoup plus petit que celui nécessaire pour décrire la fonction d'onde associée au potentiel réel.

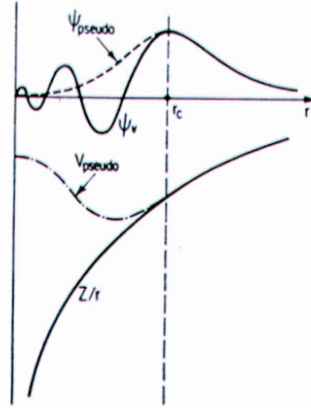


FIG. 5.1: Comparaison entre le potentiel du noyau et le pseudo-potentiel et leurs fonctions d'onde correspondantes.

Plusieurs types de pseudo-potentiels existent ; nous ne développerons ici que les pseudo-potentiels dits "conservant la norme (Norm Conserving)", en particulier, ceux du type Troullier et Martins. Les pseudo-potentiels que l'on qualifie de "Norm Conserving" sont définis par l'ensemble des conditions suivantes :

- la charge enfermée dans la sphère de rayon  $r_c$  doit être la même qu'elle soit calculée à partir de la pseudo-fonction d'onde ou de la fonction d'onde réelle.

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_i^{ps}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_i^{ae}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} \quad (5.28)$$

où  $\psi_i^{ps}$  et  $\psi_i^{ae}$  sont respectivement les fonctions d'onde "pseudo" et "all electrons" pour le niveau de valence  $i$  de l'atome.

- les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde et de la pseudo-fonction d'onde coïncident pour  $r = r_c$  :

$$\frac{d \ln \psi_i^{ps}(\vec{r})}{d\vec{r}} \Big|_{r=r_c} = \frac{d \ln \psi_i^{ae}(\vec{r})}{d\vec{r}} \Big|_{r=r_c} \quad (5.29)$$

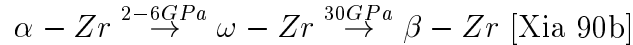
- la même condition s'applique à la dérivée de cette quantité par rapport à l'énergie :

$$\frac{d}{dE} \left( \frac{d \ln \psi_i^{ps}(\vec{r})}{d\vec{r}} \right) \Big|_{r=r_c} = \frac{d}{dE} \left( \frac{d \ln \psi_i^{ae}(\vec{r})}{d\vec{r}} \right) \Big|_{r=r_c} \quad (5.30)$$

Après la présentation du cadre théorique, nous allons maintenant passer aux résultats numériques que nous avons obtenus en utilisant ce code. Tout d'abord nous présentons les calculs réalisés sur le zirconium seul puis sur l'iode seul dans le but de valider les pseudo-potentiels que nous avons générés. La seconde étape consistera alors à incorporer de l'iode dans le zirconium afin de déterminer le site d'accueil préférentiel de fixation de l'iode dans le métal. Nous terminerons finalement par une brève étude qualitative, l'influence de l'oxygène sur ce site de fixation.

### 5.3 Calculs réalisés sur le zirconium

Le zirconium, de numéro atomique 40, a pour structure électronique dans son état fondamental  $[\text{Kr}]4d^25s^2$ . A température ambiante, sous compression, il subit les transformations allotropiques suivantes :



La phase  $\alpha$  de structure hexagonale compacte ( $a = 3,23 \text{ \AA}$  et  $c = 5,15 \text{ \AA}$  d'où  $c/a \simeq 1,593$ ) appartient au groupe d'espace  $P6_3/\text{mmc}$  [Pascal IX]. La phase  $\omega$  de structure hexagonale simple ( $c/a \simeq 0,625$ ) appartient au groupe d'espace  $P6/\text{mmm}$  [Xia 90a]. Quant à la phase  $\beta$  elle a une structure cubique centrée ( $a = 3,54 \text{ \AA}$ ) et appartient au groupe d'espace  $\text{Im}3\text{m}$  [Pascal IX]. En prenant la convention de Wickoff, la maille primitive hexagonale a pour vecteurs de base  $\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\vec{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{y}$ ,  $\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\vec{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{y}$  et  $\vec{a}_3 = c\vec{z}$ . Dans cette base, la phase  $\alpha$  contient deux atomes par maille primitive placés en  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$  et  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$  et la phase  $\omega$  trois atomes placés en  $(0,0,0)$ ,  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$  et  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ . La maille cubique centrée, quant à elle, comporte deux atomes placés en  $(0,0,0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Le volume par atome d'une maille hexagonale s'exprime par  $V = \frac{\sqrt{3}}{2N} a^3$ ,  $N$  étant le nombre d'atomes contenu dans la maille primitive ; celui de la maille cubique centrée est  $\frac{a^3}{2}$ .

La première étape de l'étude consiste à générer un pseudo-potentiel pour le zirconium puis à tester sa transférabilité.

### 5.3.1 Construction du pseudo-potentiel du zirconium

Nous avons généré un pseudo-potentiel de type Troullier-Martins [Troullier 91] pour l'atome de zirconium. Il a été construit à partir de la configuration électronique de valence  $4d^25s^2$  soit avec 4 électrons seulement. L'onde locale choisie est l'onde  $s$ . Ce pseudo-potentiel a été généré par le code Fhi98PP [Fuchs 98] pour les approximations LDA[Perdew 92a] et GGA[Perdew 92b]. Par ailleurs, d'après la densité électronique du zirconium présentée sur la Figure 5.2, on voit qu'il existe un recouvrement entre la densité électronique des électrons de cœur et celle des électrons de valence. Pour tenir compte de ce recouvrement, il est possible d'introduire un paramètre, appelé rayon de recouvrement. Nous l'avons choisi égal à 2,0 Bohr<sup>1</sup>.

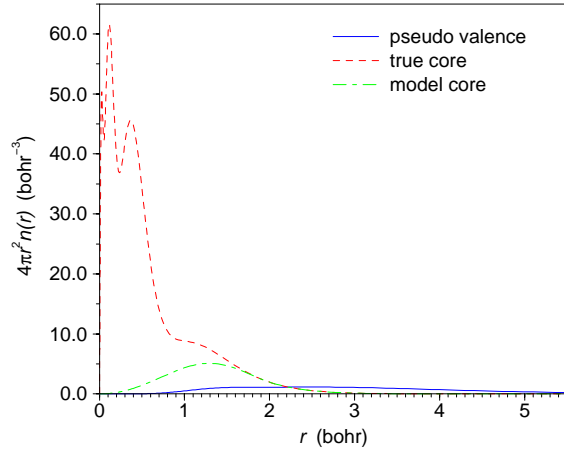


FIG. 5.2: Densité électronique du zirconium.

Après avoir généré un pseudo-potentiel pour le zirconium pour chacune des quatre approximations de  $\epsilon_{XC}$  étudiées (LDA, LDA avec un rayon de recouvrement de 2,0 Bohr, GGA et GGA avec un rayon de recouvrement de 2,0 Bohr), nous allons maintenant tester leur transférabilité, c'est-à-dire regarder si ce pseudo-potentiel est valable pour l'atome quel que soit son environnement (par exemple dans un cristal) et quel que soit son état (excité ou ionisé).

### 5.3.2 Test de transférabilité pour l'atome seul

Pour ces tests de transférabilité, nous avons choisi d'examiner deux ionisations :  $4d^25s^2 \rightarrow 4d^25s^0$ ,  $4d^25s^2 \rightarrow 4d^15s^2$  et deux excitations :  $4d^25s^2 \rightarrow 4d^15s^25p^1$  et  $4d^25s^2 \rightarrow 4d^25s^15p^1$  qui sont les plus classiques.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, pour remplacer une partie du cortège électronique (électrons de cœur) et du noyau par un pseudopotentiel il faut "geler" les électrons de

---

<sup>1</sup>1 Bohr = 0,5291772 Å

cœur, c'est-à-dire les immobiliser. Pour estimer l'erreur induite par l'introduction du pseudo-potentiel il est donc nécessaire de comparer d'une part les résultats obtenus avec le pseudo-potentiel et d'autre part les résultats obtenus dans un calcul tous électrons, mais dans lequel les électrons de cœur sont gelés. Ces calculs ont été réalisés pour les deux niveaux de valence  $4d$ ,  $5s$  et pour l'énergie totale. De plus, pour des raisons de clarté, nous avons choisi de présenter les erreurs relatives par rapport au calcul tous électrons plutôt que les erreurs absolues. La Figure 5.3, réalisée dans l'approximation GGA pour un rayon de recouvrement de 2 Bohr, présente les erreurs relatives en fonction du niveau d'excitation (ou d'ionisation). Par exemple, pour l'ionisation  $4d^2 5s^2 \rightarrow 4d^1 5s^2$ , le premier point correspond à la configuration électronique  $4d^2 5s^2$ , le deuxième point correspond à  $4d^{1,9} 5s^2$  et ainsi de suite. Nous pouvons donc voir par exemple que l'erreur induite par l'introduction d'un pseudo-potentiel est de 2% au maximum pour l'ionisation  $4d^1 5s^2$  ce qui est une erreur très faible. Par contre les résultats concernant les excitations sont moins bons : nous observons une erreur de 15% pour l'excitation  $4d^2 5s^2 \rightarrow 4d^1 5s^2 5p^1$ . Notons cependant que cette erreur n'est pas due au pseudo-potentiel lui-même mais à l'approximation "cœur gelé" puisque l'on observe une erreur comparable pour cette approximation. Il est donc raisonnable de penser que le pseudo-potentiel de l'atome de zirconium est valable pour les configurations les plus courantes de l'atome seul.

Après les tests de transférabilité relatif à l'atome seul, nous allons maintenant tester la validité du pseudo-potentiel de zirconium dans un environnement cristallin. Nous allons donc ainsi être amenés à déterminer les paramètres physiques des trois phases cristallines du zirconium et à les comparer à des valeurs de la littérature obtenues expérimentalement ou par le calcul.

### 5.3.3 Test de transférabilité pour le cristal

Nous allons déterminer plusieurs paramètres physiques dont le volume d'équilibre par atome pour chaque phase cristalline ainsi que le module de compressibilité à l'équilibre à  $T=0$  K. Pour déterminer ces paramètres nous utilisons l'équation empirique de Murnaghan [Murnaghan 44] qui donne l'évolution de l'énergie totale par atome  $E(V)$  en fonction du volume atomique  $V$  :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (5.31)$$

où  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression au volume d'équilibre  $V_0$ . Le volume d'équilibre correspond à la position du minimum de la courbe  $E(V)$  et le module de compressibilité à la courbure en ce point.

Pour déterminer précisément des paramètres physiques, nous devons être sûrs de la convergence de nos calculs. En effet, les fonctions d'onde électroniques pour des  $\vec{k}$  proches étant quasiment identiques, il est avantageux numériquement de les remplacer sur une région de l'espace des  $\vec{k}$  par une fonction en un point  $\vec{k}$  judicieusement choisi [Monkhorst 76]. Par ailleurs, il est également très utile de tronquer la base d'ondes planes

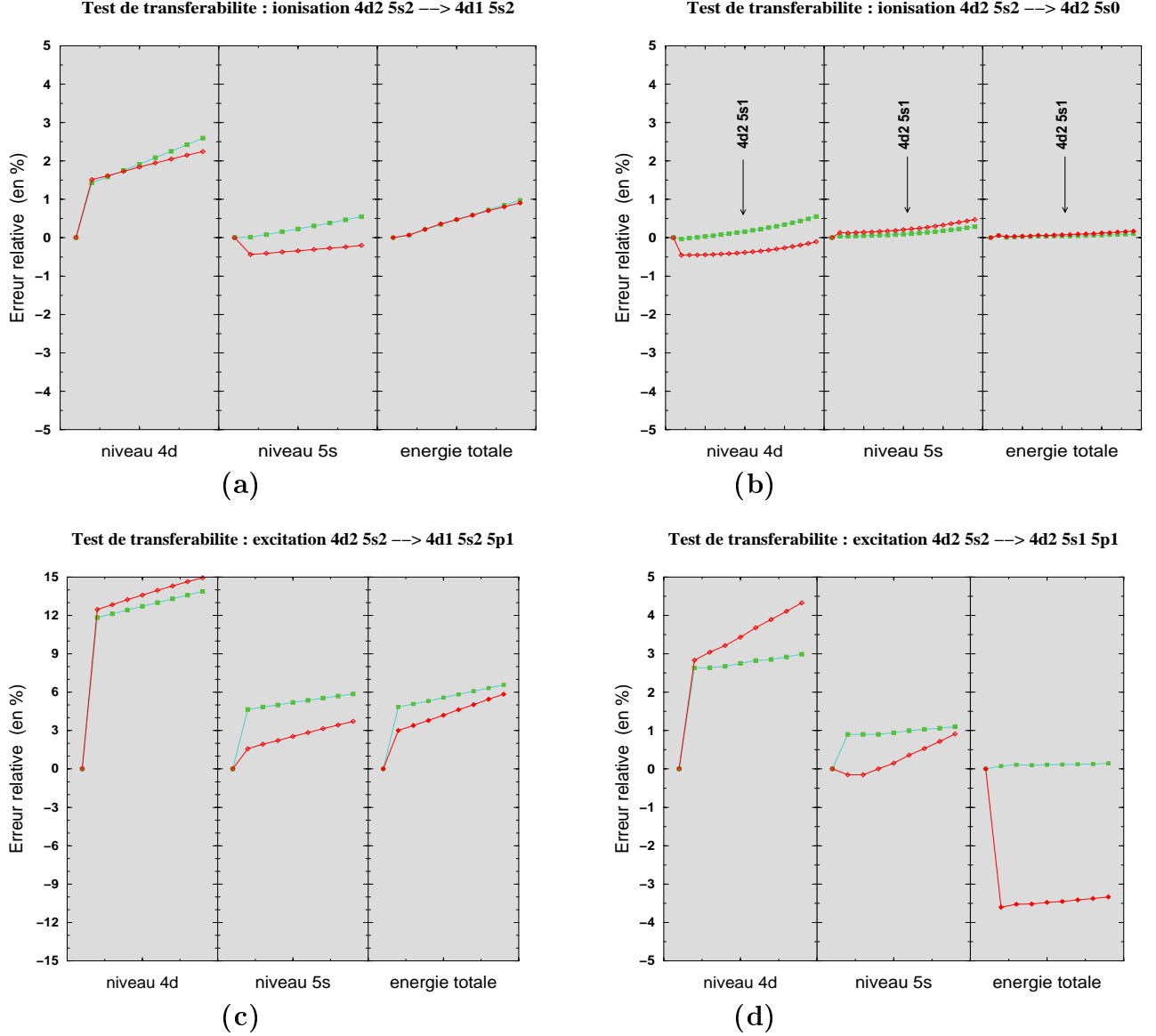


FIG. 5.3: Erreur relative sur l'énergie du niveau 4d, du niveau 5s et de l'énergie totale pour différentes configurations d'ionisation et d'excitation. La courbe en vert représente l'erreur relative engendrée par un calcul tous électrons avec le cœur gelé par rapport à un calcul tous électrons et la courbe en rouge représente l'erreur relative engendrée par un calcul pseudo-potentiel par rapport à un calcul tous électrons. a)  $4d^2 5s^2 \rightarrow 4d^1 5s^2$ , b)  $4d^2 5s^2 \rightarrow 4d^2 5s^0$ , c)  $4d^2 5s^2 \rightarrow 4d^1 5s^2 5p^1$  et d)  $4d^2 5s^2 \rightarrow 4d^2 5s^1 5p^1$ .

pour ne garder que les ondes planes d'énergie cinétique inférieure à une énergie de coupure  $E_c$ . Dans ces conditions, les fonctions d'onde sont calculées en un nombre fini de points  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin et sont développées sur une base finie d'ondes planes. Ceci permet de limiter énormément le temps de calcul. Mais il faut bien évidemment vérifier que ces simplifications n'affectent pas les résultats numériques de manière significative.

Nous devons donc examiner simultanément la convergence de nos calculs en fonction de l'énergie de coupure et du nombre de points  $\vec{k}$  (donc du nombre d'ondes planes). Il a fallu faire ce travail d'optimisation de la convergence numérique pour les trois phases cristallographiques considérées. Du point de vue pratique, nous avons regardé la variation des paramètres physiques (paramètres de maille, module de compressibilité et sa dérivée première par rapport à la pression) en fonction de la valeur de l'énergie de coupure et du nombre de points  $\vec{k}$ .

### Choix de l'énergie de coupure $E_C$ et du nombre de points $\vec{k}$

Pour choisir l'énergie de coupure, nous avons utilisé un nombre de points  $\vec{k}$  très élevé pour lequel nous étions certains d'obtenir la convergence (voir paragraphe suivant) :  $18 \times 18 \times 9$ . Ces trois nombres représentent respectivement le nombre de points  $\vec{k}$  dans chacune des trois directions. Nous avons ensuite fait varier  $E_c$  de 20 à 40 Ry<sup>2</sup> et observé l'évolution du paramètre de maille, du module de compressibilité  $B_0$  (MPa) et de sa dérivée  $B'_0$ . Les résultats obtenus pour la phase hexagonale compacte du zirconium (phase  $\alpha$ ) sont présentés sur la Figure 5.4.

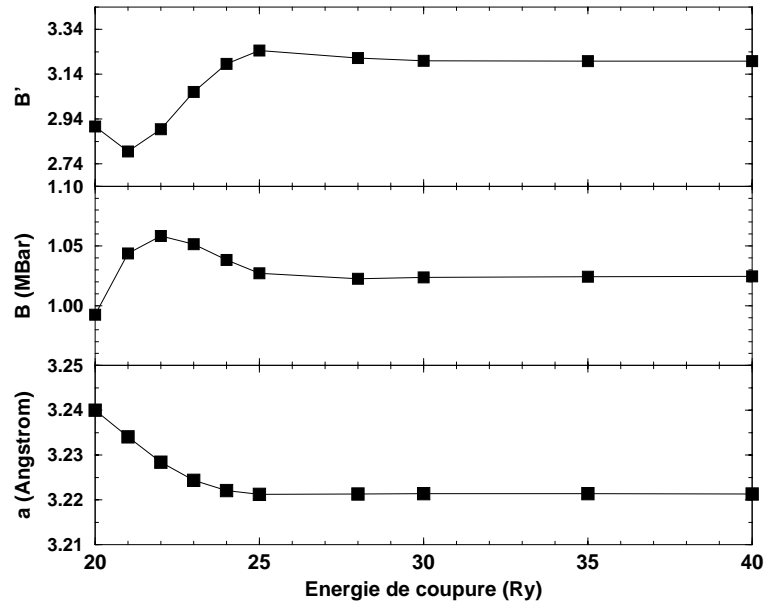


FIG. 5.4: Evolution du paramètre de maille  $a(\text{\AA})$ , du module de compressibilité  $B_0$  (MPa) et de sa dérivée  $B'_0$  en fonction de l'énergie de coupure  $E_C$  à nombre de points  $\vec{k}$  fixé ( $18 \times 18 \times 9$ ) pour la phase  $\alpha$  du zirconium.

Les trois paramètres varient notablement jusqu'à une valeur de 30 Ry puis restent sensiblement constants : à partir de cette valeur de  $E_C$ , l'erreur introduite par la troncature de la base devient faible. Nous avons donc choisi de travailler avec une valeur de 30 Ry.

<sup>2</sup>1 Ry = 13,605 eV

Pour choisir le nombre de points  $\vec{k}$ , nous avons procédé de la même façon : nous nous sommes placés à une énergie de coupure de 30 Ry à laquelle nous avons convergence (voir paragraphe précédent) puis nous avons observé les variations de paramètres physiques en fonction de l'augmentation du nombre de points  $\vec{k}$  : de  $2 \times 2 \times 1$  à  $12 \times 12 \times 6$ . Il faut remarquer que de par la géométrie particulière de la cellule primitive de la phase  $\alpha$  le nombre de points  $\vec{k}$  dans la direction  $z$  est plus petit.

Nous avons choisi de montrer ici (voir Figure 5.5) la variation de l'énergie totale par atome  $E(\text{eV})$  en fonction du paramètre de maille  $a(\text{Bohr})$  pour différents nombres de points  $\vec{k}$ . Après examen de cette figure, nous avons décidé de travailler avec  $12 \times 12 \times 6$

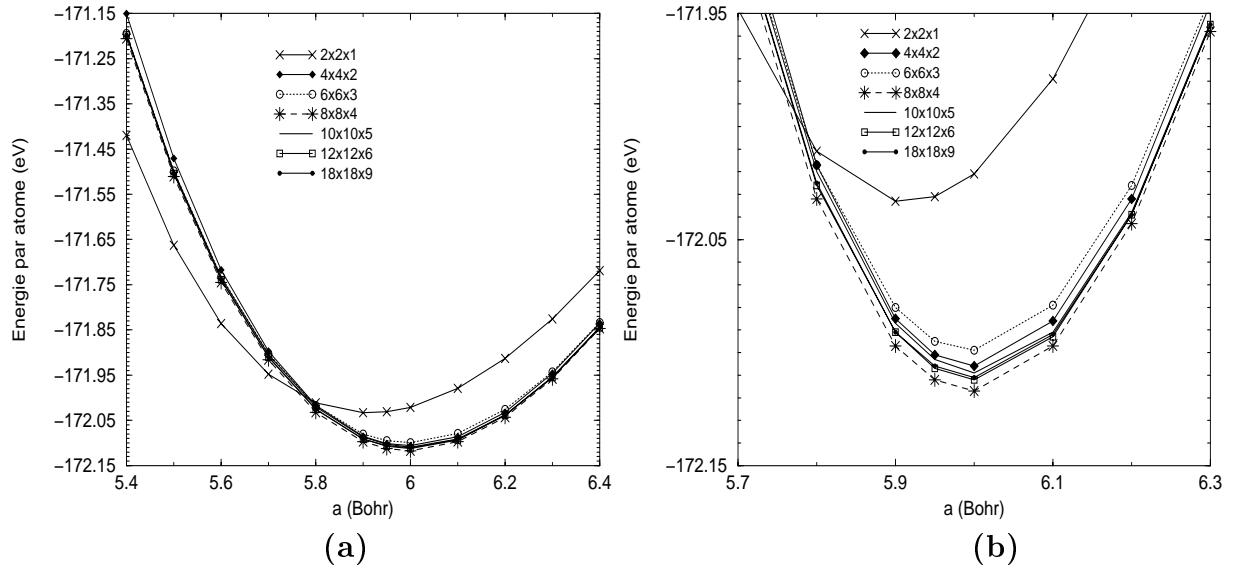


FIG. 5.5: Energie totale par atome (eV) calculée en fonction du paramètre de maille  $a(\text{bohr})$  pour différents nombres de points  $\vec{k}$  (à  $E_C = 30 \text{ Ry}$  fixée) pour la phase  $\alpha$  du zirconium. La figure b est un agrandissement de la figure a.

points  $\vec{k}$  dans la suite de notre étude. En effet, l'écart d'énergie entre  $12 \times 12 \times 6$  et  $18 \times 18 \times 9$  points  $\vec{k}$  est inférieur à 0,01 eV.  $12 \times 12 \times 6$  points  $\vec{k}$  est donc suffisant pour la détermination précise des paramètres physiques que nous allons présenter par la suite.

Nous avons également regardé ces critères de convergence pour les deux autres phases cristallines : l'énergie de coupure vaut 30 Ry (30 Ry) et le nombre de points  $\vec{k}$  est  $8 \times 8 \times 16$  ( $12 \times 12 \times 12$ ) pour la phase  $\omega$  ( $\beta$ ).

Après avoir déterminé les critères de convergence, nous allons pouvoir exploiter les courbes représentant l'énergie totale par atome en fonction du volume atomique. Ces courbes nous donnent accès au volume d'équilibre, au module de compressibilité et à sa dérivée première par rapport à la pression. Nous pouvons également tirer de ces courbes les pressions de transition entre les différentes phases. En effet les pressions de transition



$\alpha \rightarrow \omega$  et  $\omega \rightarrow \beta$  s'expriment par :

$$P = -\frac{dE(V)}{dV}_{V_{\alpha \rightarrow \omega}} \quad \text{et} \quad P = -\frac{dE(V)}{dV}_{V_{\omega \rightarrow \beta}} \quad (5.32)$$

Nous connaissons l'expression de  $E(V)$ . En nous plaçant au volume pour lequel les courbes  $E(V)$  de deux phases se croisent, on obtient alors la pression de transition.

Nous allons maintenant présenter les résultats numériques et les confronter aux valeurs trouvées dans la littérature. Cela va nous permettre de choisir parmi les quatre pseudo-potentiels que nous avons générés : formalismes LDA/GGA avec ou sans rayon de recouvrement.

### Volume d'équilibre et pression de transition de phase

La Figure 5.6 présente la variation de l'énergie totale par atome  $E(V)$  en fonction du volume atomique pour les trois phases cristallines du zirconium et pour les quatre pseudo-potentiels. Notons tout d'abord que trois des approches (LDA avec un rayon de recouvrement, GGA et GGA avec un rayon de recouvrement) permettent d'obtenir le bon ordre de stabilité des phases  $\alpha$ ,  $\omega$  puis  $\beta$ . Pour l'approximation LDA sans rayon de recouvrement, il est difficile de trancher entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\omega$ . Les valeurs des volumes atomiques d'équilibre sont rassemblés dans le Tableau 5.1. La confrontation avec les valeurs trouvées dans la littérature montre que le pseudo-potentiel généré dans un formalisme GGA avec un rayon de recouvrement de 2,0 Bohr donne les meilleurs résultats. En ce qui concerne les pressions de transition, il nous est impossible de déterminer celle de la phase  $\omega$  à la phase  $\beta$ . Nous nous contenterons donc de déterminer celle de la phase  $\alpha$  vers la phase  $\omega$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.2. Ces pressions de transition sont en accord avec la littérature lorsqu'un rayon de recouvrement est introduit dans le formalisme GGA. Le problème lié à la phase  $\beta$  n'est pas inquiétant dans notre cas : nous avons en effet voulu, au-delà de la simple validation de notre pseudo-potentiel, nous assurer de la stabilité relative des différentes phases afin qu'au cours des calculs de relaxation la phase  $\alpha$  reste stable, ce qui est bien le cas ici. Dans l'absolu ce problème peut s'avérer important pour d'autres problématiques et indique les limites de notre pseudo-potentiel qui ne contient, rappelons-le, que 4 électrons de valence. En effet des études menées par d'autres groupes [Jomard 98a, Jomard 98b] à partir d'un pseudo-potentiel contenant 10 électrons de valence ne présentent pas ce problème.

### Module de compressibilité

Nous déduisons également de ces courbes d'énergie totale en fonction du volume, le module de compressibilité  $B_0$  à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression au volume d'équilibre  $V_0$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.3. Le module de compressibilité est trop important dans le formalisme LDA mais est compatible avec les valeurs de la littérature dans l'approximation GGA. Les informations concernant  $B'_0$  sont par contre inexistantes dans la littérature.

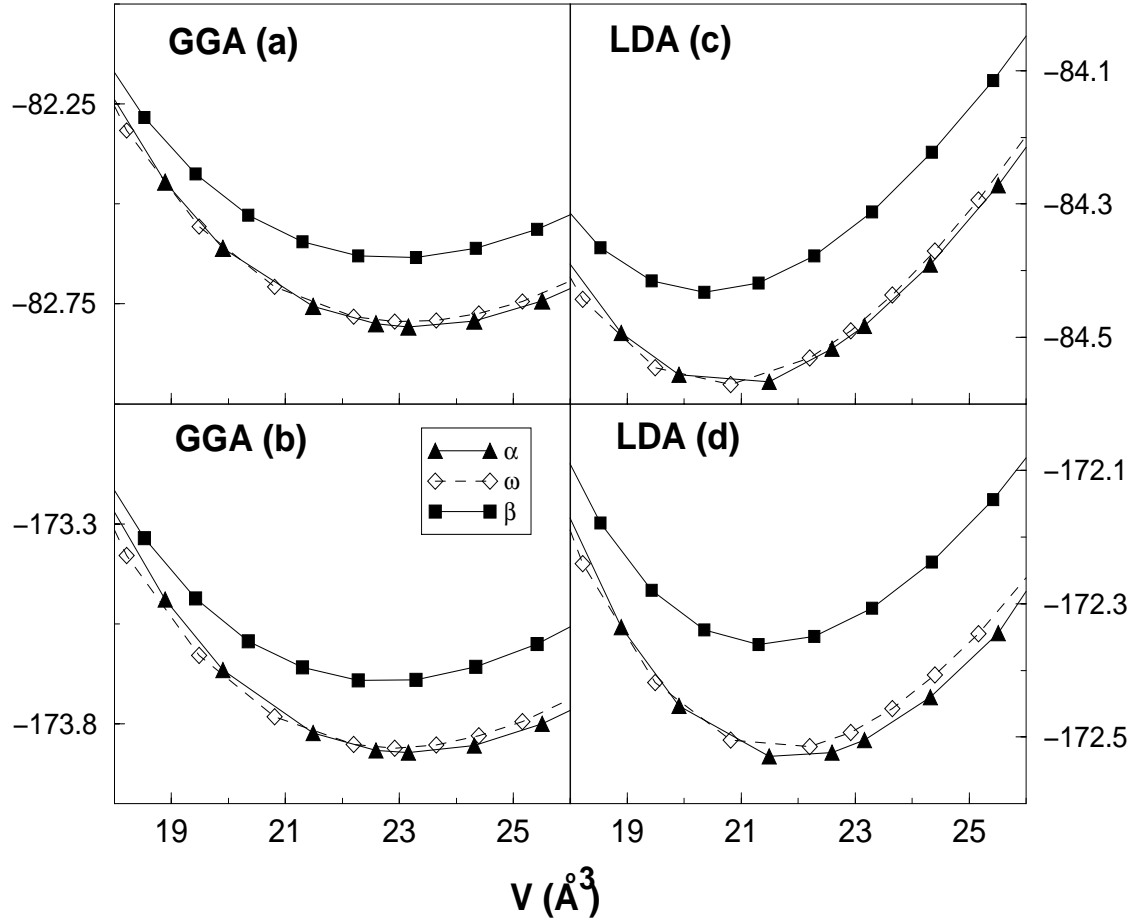


FIG. 5.6: Courbes d'énergie totale par atome (eV) en fonction du volume atomique ( $\text{\AA}^3$ ) pour chaque phase cristalline pour quatre pseudo-potentiels différents a) GGA, b) GGA avec un rayon de recouvrement de 2 Bohr, c) LDA et d) LDA avec un rayon de recouvrement de 2 Bohr. Les flèches indiquent les valeurs expérimentales des volumes atomiques des trois phases.

	$V_0(\text{\AA}^3)$ $\alpha$ -Zr				$V_0(\text{\AA}^3)$ $\omega$ -Zr			
	GGA	GGA 2 Bohr	LDA	LDA 2 Bohr	GGA	GGA 2 Bohr	LDA	LDA 2 Bohr
notre étude	23,28	23,27	20,85	21,82	23,12	22,92	20,56	21,61
calcul [Jomard 98a]	23,52		22,03		23,27		21,81	
valeurs exp	23,273 [Pascal IX]- 23,28[Swanson 53]				22,58 [Jayaraman 63]			

	$V_0(\text{\AA}^3)$ $\beta$ -Zr			
	GGA	GGA 2 Bohr	LDA	LDA 2 Bohr
notre étude	23,00	22,74	20,35	21,44
calcul [Jomard 98a]	22,91		21,32	
valeurs exp	22,28[Russel 76]			

TAB. 5.1: Valeurs calculées lors de notre étude et celle de G. Jomard [Jomard 98a] et valeurs expérimentales du volume d'équilibre  $V_0(\text{\AA}^3)$  pour les trois phases cristallines du zirconium.

	$P_{\alpha \rightarrow \omega}$ (GPa)				$P_{\omega \rightarrow \beta}$ (GPa)			
	GGA	GGA 2 Bohr	LDA	LDA 2 Bohr	GGA	GGA 2 Bohr	LDA	LDA 2 Bohr
notre étude	9,2	5,8	-	5,1	-	-	-	-
calcul [Jomard 98a]	2,4		5,7		23,1		13,8	
valeurs expérimentales	2-6[Xia 90a]				30[Xia 90a]			

TAB. 5.2: Valeurs calculées et expérimentales des pressions de transition de phase du zirconium.

	$B_0$ (GPa)				$B'_0$			
	GGA	GGA 2 Bohr	LDA	LDA 2 Bohr	GGA	GGA 2 Bohr	LDA	LDA 2 Bohr
calculs	102	114	123	125	3,22	3,35	2,87	3,36
calculs [Jomard 98a]	94		104		-		-	
valeurs expérimentales	95				-			

TAB. 5.3: Valeurs calculées et expérimentales du module de compressibilité  $B_0$  et de la dérivée première par rapport à la pression du module de compressibilité  $B'_0$  à l'équilibre pour la phase  $\alpha$  du zirconium.

## 5.4 Calculs réalisés sur l'iode

L'iode, de numéro atomique 53, a pour structure électronique dans son état fondamental  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$ . Nous avons généré un pseudo-potentiel de type Troullier-Martins de l'atome d'iode dans la configuration électronique de valence  $5s^25p^5$  avec comme approximation pour  $\epsilon_{XC}$  GGA, GGA avec un rayon de recouvrement de 2 Bohr, LDA et LDA avec un rayon de recouvrement de 2 Bohr. Le rayon de recouvrement est choisi d'après la densité électronique de l'iode. L'onde locale est l'onde s. Les tests de transférabilité ont été réalisés pour l'excitation  $5s^25p^5 \rightarrow 5s^15p^6$  et l'ionisation  $5s^25p^5 \rightarrow 5s^25p^6$ . Pour tester le pseudo-potentiel, nous avons également choisi de travailler sur la molécule  $\text{I}_2$ , les données cristallographiques sur l'iode étant limitées. Les paramètres qu'il est possible de reproduire sont l'énergie de dissociation de la molécule, la fréquence de vibration (par un calcul de dynamique moléculaire) et la distance d'équilibre entre les deux atomes d'iode (par un calcul de relaxation). Nous avons tout d'abord optimisé la convergence des calculs en regardant l'évolution des paramètres physiques en fonction du nombre de points  $\vec{k}$  et de l'énergie de coupure. Nous avons abouti à une énergie de coupure de 30 Ry et à un nombre de point  $\vec{k}$  égal à  $10 \times 10 \times 10$ . Les résultats sur la fréquence de vibration, la distance d'équilibre et l'énergie de dissociation de la molécule  $\text{I}_2$  sont présentés ci-après dans les Tableaux 5.4.

Nous avons donc choisi pour l'atome d'iode que nous allons ensuite insérer dans le réseau hexagonal compact du zirconium, un pseudo-potentiel à 7 électrons de valence généré dans un formalisme GGA avec un rayon de recouvrement de 2 Bohr. En effet, ce pseudo-potentiel reproduit au mieux les paramètres physiques de la molécule  $\text{I}_2$ .

Le but de notre étude est de déterminer le site cristallin (substitutionnel ou interstitiel) de fixation préférentiel d'un atome d'iode dans un réseau hexagonal compact de zirconium. Nous allons maintenant construire des cellules de différentes tailles à partir de la maille élémentaire du réseau hexagonal compact du zirconium (phase  $\alpha$ ). Ces cellules sont constituées soit de  $N$  atomes de zirconium, soit de  $N - 1$  atomes de zirconium et d'une lacune, soit de  $N - 1$  atomes de zirconium et d'un atome d'iode en position substitutionnelle, soit de  $N$  atomes de zirconium et d'un atome d'iode en position interstitielle.

	$\nu$ (THz)			
	GGA	GGA 2 Bohr	LDA	LDA 2 Bohr
notre étude	5,6	5,6	5,4	5,4
valeurs expérimentales [Handbook 74 <sup>TH</sup> Ed]	6,4			

	$d$ (Å)			
	GGA	GGA 2 Bohr	LDA	LDA 2 Bohr
notre étude	2,67	2,66	2,74	2,70
valeurs expérimentales [Pascal XVI]	2,67			

	$E_d$ (eV)			
	GGA	GGA 2 Bohr	LDA	LDA 2 Bohr
notre étude	-1,37	-1,48	-	-
valeurs expérimentales [Pascal XVI]	-1,54			

TAB. 5.4: Valeurs calculées et expérimentales de la fréquence de vibration  $\nu$ , de la distance d interatomique I-I, de l'énergie de dissociation  $E_d$  de la molécule I<sub>2</sub>.

Nous réalisons ensuite des calculs de minimisation d'énergie sur chaque configuration présentée précédemment. Ces calculs nous permettent en effet de déterminer les énergies de formation de lacune, d'incorporation et d'impureté de l'iode définies ci-dessous et donc de prédire le site d'accueil préférentiel de l'atome d'iode.

## 5.5 Insertion d'un atome d'iode en site substitutionnel et interstitiel dans un cristal de zirconium

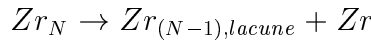
Nous adopterons les définitions des énergies de lacune, d'impureté et d'incorporation suivantes :

- l'énergie de formation d'une lacune est l'énergie nécessaire pour déplacer un atome du réseau jusqu'à l'infini [Braun 91, Korhonen 95],
- l'énergie d'impureté est l'énergie qu'il faut fournir pour déplacer un atome du réseau jusqu'à l'infini et le remplacer par un atome d'impureté (ici l'iode) situé initialement à l'infini [Grimes 89a, Grimes 89b],
- l'énergie d'incorporation d'un atome est l'énergie qu'il faut fournir pour mettre un atome d'impureté dans un site déjà vacant [Grimes 89a, Grimes 89b]. Une énergie d'incorporation positive signifie qu'il faut fournir de l'énergie pour que l'atome reste dans le site. Une énergie d'incorporation négative signifie que l'atome restera dans ce site.

Dans notre cas, ces trois énergies s'expriment de la manière décrite ci-dessous.

### Energie de formation d'une lacune dans un cristal de zirconium

Pour accéder à l'énergie de formation d'une lacune de zirconium il nous faut modéliser la réaction suivante :



$(Zr_{(N-1),lacune})$  représente la cellule à  $N - 1$  atomes de zirconium et une lacune.

Donc l'énergie de formation d'une lacune dans un cristal parfait de zirconium s'exprimera par :

$$E_{f_{lacune}} = E_{Zr_{(N-1),lacune}} - \left( \frac{N-1}{N} \right) E_{Zr_N}$$

$E_{Zr_{(N-1),lacune}}$  : énergie totale de la cellule contenant  $N - 1$  atomes de zirconium et une lacune.

$E_{Zr_N}$  : énergie totale de la cellule parfaite contenant  $N$  atomes de zirconium.

### Energie d'impureté d'un atome d'iode en site substitutionnel dans un cristal de zirconium

Pour accéder à l'énergie d'impureté d'un atome d'iode situé dans un site substitutionnel, nous avons simulé la réaction suivante :



$(Zr_{(N-1)}, I)$  représente la cellule de zirconium dans laquelle un atome d'iode remplace un atome de zirconium.

L'énergie d'impureté est déterminée par la relation :

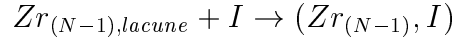
$$E_{impureté} = E_{(Zr_{(N-1)}, I)} + E_{Zr} - E_{Zr_N} - E_I$$

$E_{(Zr_{(N-1)}, I)}$  : énergie totale de la cellule contenant  $N - 1$  atomes de zirconium et un atome d'iode qui remplace l'atome de zirconium manquant.

$E_I$  : énergie de l'atome d'iode.

### Energie d'incorporation d'un atome d'iode en site substitutionnel dans un cristal de zirconium

Pour accéder à l'énergie d'incorporation d'un atome d'iode situé dans un site substitutionnel, nous avons simulé la réaction suivante :

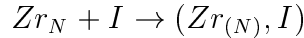


L'énergie d'incorporation est déterminée par la relation :

$$E_{incorporation} = E_{(Zr_{(N-1)}, I)} - E_{Zr_{(N-1), lacune}} - E_I$$

### Energie d'incorporation d'un atome d'iode en site interstitiel dans un cristal de zirconium

Dans ce cas les énergies d'impureté et d'incorporation sont équivalentes puisque le site interstitiel est déjà vacant. Pour accéder à l'énergie d'incorporation d'un atome d'iode situé dans un site interstitiel, nous avons simulé la réaction suivante :



$(Zr_{(N)}, I)$  représente la cellule dans laquelle on a rajouté un atome d'iode en site interstitiel.

L'énergie d'incorporation s'exprime par :

$$E_{incorporation} = E_{(Zr_N, I)} - E_{Zr_N} - E_I$$

$E_{(Zr_N, I)}$  : énergie totale de la cellule contenant  $N$  atomes de zirconium et un atome d'iode en position interstitielle.

### 5.5.1 Résultats numériques

#### Energie de formation d'une lacune de zirconium et énergies d'impureté et d'incorporation d'un atome d'iode en site substitutionnel dans le zirconium

Pour accéder à l'énergie de formation d'une lacune nous construisons des cellules à  $N$  et à  $N - 1$  atomes de zirconium, avec  $N=8, 18$  et  $36$ , ce qui correspond respectivement à multiplier la cellule élémentaire à deux atomes, deux fois selon  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  et une fois selon  $\vec{a}_3$  ( $N=8$ ), trois fois selon  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  et une fois selon  $\vec{a}_3$  ( $N=18$ ) et trois fois selon  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  et deux fois selon  $\vec{a}_3$  ( $N=36$ ). Ces cellules sont présentées sur la Figure 5.7. Le point rouge est un atome de zirconium dans le cas d'un calcul à  $N$  atomes et une lacune dans le cas d'un calcul à  $N - 1$  atomes de zirconium. Les points jaunes sont les atomes de zirconium qui relaxent et les points bleus sont des atomes de zirconium immobiles.

Pour accéder aux énergies d'impureté et d'incorporation d'un atome d'iode en site substitutionnel nous construisons des cellules supplémentaires à  $N - 1$  atomes de zirconium, avec  $N=8, 18$  et  $36$  et 1 atome d'iode remplaçant l'atome de zirconium manquant. Ces cellules sont les mêmes que celles présentées précédemment sur la Figure 5.7. Par contre dans ce cas, le point rouge est un atome d'iode.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la cellule à 8 atomes et nous avons fait varier le nombre de points  $\vec{k}$  à une énergie de coupure fixée ( $E_C=30$  Ry). Nous faisons varier le nombre de points  $\vec{k}$  de  $4 \times 4 \times 2$  à  $10 \times 10 \times 10$  et nous calculons les énergies de formation de lacune, les énergies d'impureté et d'incorporation de l'iode. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.5. L'évolution de ces énergies en fonction du nombre de points  $\vec{k}$  permet

	Energie de formation d'une lacune (eV)	Energie d'incorporation de l'iode (eV)	Energie d'impureté de l'iode (eV)
$4 \times 4 \times 2$	1,38	-2,85	2,35
$4 \times 4 \times 4$	1,37	-2,96	2,22
$8 \times 8 \times 4$	1,36	-2,95	2,20
$8 \times 8 \times 8$	1,36	-2,95	2,21
$10 \times 10 \times 10$	1,37	-2,97	2,19

TAB. 5.5: Energie de formation d'une lacune, énergie d'incorporation et énergie d'impureté de l'iode en site substitutionnel dans une cellule à 8 atomes pour différents nombres de  $\vec{k}$  points.

de déterminer l'erreur engendrée par un faible nombre de points  $\vec{k}$  ( $4 \times 4 \times 2$ ) par rapport à un grand nombre de points ( $10 \times 10 \times 10$ ). En effet, pour les cellules de plus grandes tailles nous ferons les calculs avec un nombre de points  $\vec{k}$  faibles, car au-delà les calculs deviennent irréalisables en pratique. Nous devons donc avoir une idée de l'erreur commise. Nous remarquons que l'augmentation du nombre de points  $\vec{k}$  fait varier l'énergie de formation d'une lacune de zirconium de 1,38 eV à 1,36 eV. La différence sur l'énergie de formation d'une lacune entre un calcul avec seulement  $4 \times 4 \times 2$   $\vec{k}$  points et un calcul avec  $10 \times 10 \times 10$   $\vec{k}$  points est de 0,02 eV soit 1,5%. L'erreur sur l'énergie d'incorporation



est de 4%, et sur l'énergie d'impureté de 7%. Ces erreurs sont tout à fait raisonnables. Les calculs sur les plus grosses cellules seront donc réalisés dans ces conditions. Nous présentons maintenant dans le Tableau 5.6, les résultats sur l'énergie de formation d'une lacune, l'énergie d'impureté et d'incorporation de l'iode en site substitutionnel en fonction de la taille des cellules pour un nombre de points  $\vec{k}$  égal à  $4 \times 4 \times 2$ .

	Energie de formation d'une lacune (eV)	Energie d'incorporation de l'iode (eV)	Energie d'impureté de l'iode (eV)
8 atomes	1,38	-2,85	2,35
18 atomes	1,33	-2,63	2,53
36 atomes	1,26	-2,78	2,28

TAB. 5.6: Energie de formation d'une lacune, énergie d'incorporation et énergie d'impureté de l'iode en site substitutionnel en fonction de la taille de la cellule pour  $4 \times 4 \times 2$  points  $\vec{k}$ .

Nous remarquons que la taille de la cellule a un effet sur les valeurs des énergies mais les différences sont inférieures à 10%. De plus, la valeur estimée par J.M. Hood [Hood 88] de l'énergie de formation de lacune est de 1,7 eV contre 1,4 eV dans le Tableau 5.6. Les résultats obtenus sur des cellules à 8 atomes seront donc considérés désormais comme significatifs.

Nous remarquons que les énergies d'incorporation relatives qu'il faut fournir pour remplacer une lacune de zirconium par un atome d'iode sont négatives. Ceci signifie qu'en présence d'une lacune dans le réseau de zirconium, l'iode se placera en site substitutionnel à la place de la lacune. Par contre, l'énergie d'impureté relative qu'il faut fournir pour remplacer un atome de zirconium par un atome d'iode est positive. Ceci signifie que dans le cas d'un cristal de zirconium parfait (sans lacune), il faudra fournir de l'énergie pour que l'iode prenne la place d'un atome de zirconium.

### Energie d'incorporation de l'iode en site interstitiel dans le zirconium

La maille hexagonale compacte du zirconium présente plusieurs sites interstitiels : nous avons choisi de travailler sur les sites tétraédriques et octaédriques.

Les cellules dans lesquelles nous avons rajouté un atome d'iode en site interstitiel octaédrique et tétraédrique sont présentées sur la Figure 5.8. Nous avons utilisé des cellules à 9 atomes : 1 atome d'iode et 8 atomes de zirconium.

Nous avons déterminé la valeur de l'énergie d'incorporation pour un atome d'iode en position interstitielle soit octaédrique, soit tétraédrique pour différents nombres de points  $\vec{k}$  :  $4 \times 4 \times 2$  et  $8 \times 8 \times 8$  à une énergie de coupure fixée (30 Ry). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5.7. Nous remarquons que l'erreur induite par un nombre de points  $\vec{k}$  de  $4 \times 4 \times 2$  sur l'énergie d'incorporation en site octaédrique est de 0,21 eV et de 0,12 eV pour le site tétraédrique. Même si l'erreur sur l'énergie d'incorporation en site octaédrique est élevée, cette énergie reste largement négative.

En résumé, on peut conclure que l'énergie d'incorporation est négative dans le cas du site octaédrique et positive pour le site tétraédrique. Le site octaédrique est donc

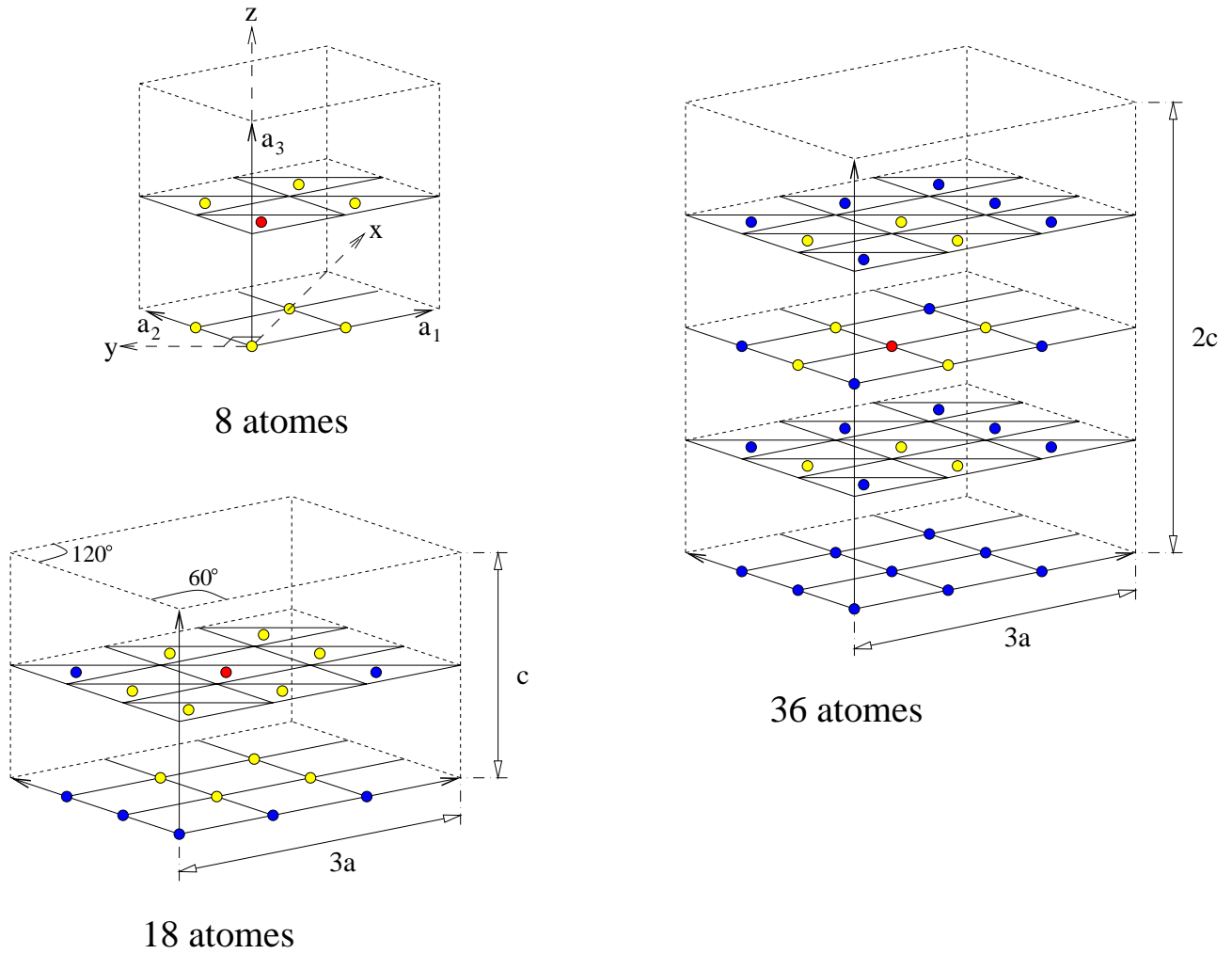


FIG. 5.7: Cellules à 8, 18 et 36 atomes construites pour les calculs d'énergie de formation de lacune et d'énergie d'incorporation d'un atome d'iode en site substitutionnel. Le point rouge représente l'atome d'iode ou la lacune, les points jaunes représentent des atomes de zirconium qui relaxent et les points bleus représentent des atomes de zirconium immobiles.

	Energie d'incorporation de l'iode en sites interstitiels (eV)	
	site octaédrique	site tétraédrique
$4 \times 4 \times 2$	- 0,77	1,61
$8 \times 8 \times 8$	- 0,98	1,73

TAB. 5.7: Energie d'incorporation de l'iode en site interstitiel tétraédrique et octaédrique en fonction du nombre de  $\vec{k}$  points à une énergie de coupure fixée (30 Ry) pour une cellule à 9 atomes : 8 atomes de zirconium et un atome d'iode.

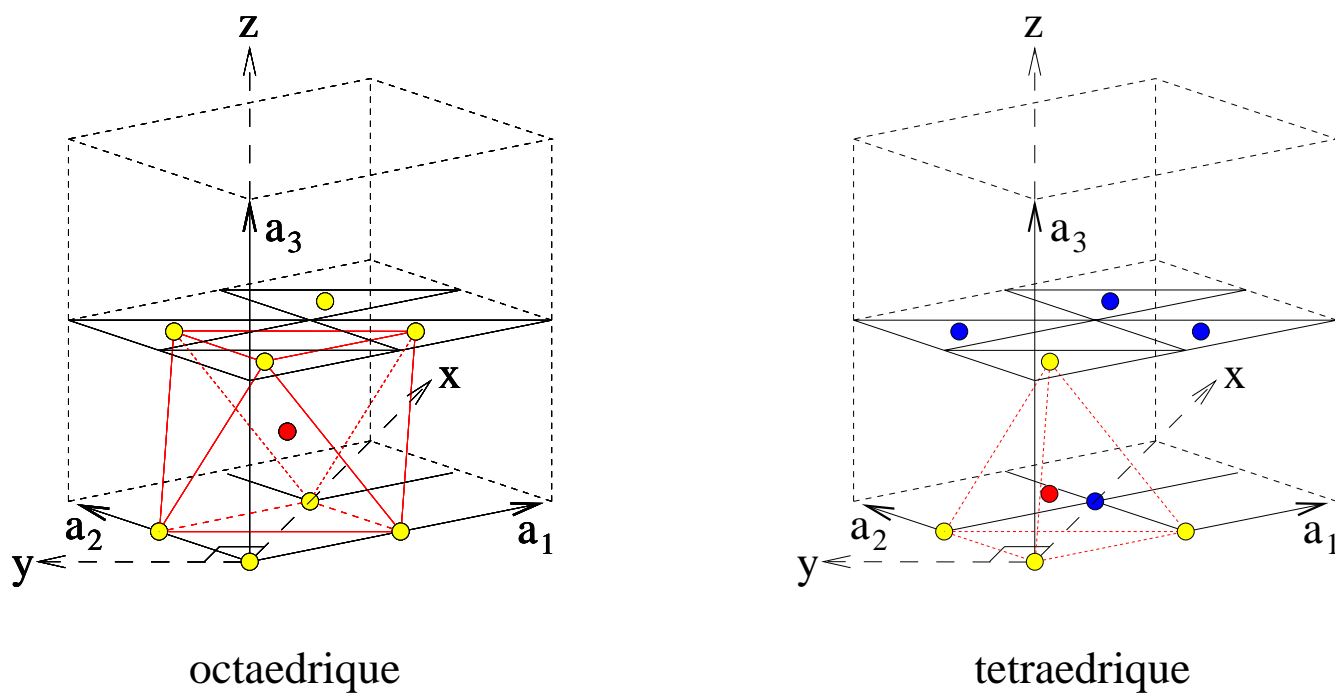


FIG. 5.8: Cellules contenant 9 atomes construites pour les calculs d'énergie d'incorporation d'un atome d'iode en site interstitiel octaédrique ou tétraédrique. Le point rouge est l'atome d'iode, les points jaunes sont des atomes de zirconium qui relaxent et les points bleus sont des atomes de zirconium immobiles.

énergétiquement plus favorable pour accueillir l'iode.

Dans le cas d'un cristal de zirconium possédant une concentration importante de lacune, les valeurs des énergies d'incorporation nous montrent qu'un atome d'iode se mettra préférentiellement dans un site substitutionnel à la place d'une lacune de zirconium. Dans un cristal présentant une faible concentration de défauts ponctuels, les valeurs des énergies d'impureté montrent que l'atome d'iode ira préférentiellement dans un site interstitiel octaédrique.

## 5.6 Influence de la présence d'oxygène sur le site de fixation substitutionnel de l'iode

Expérimentalement nous avons mis en évidence la présence d'oxygène dans les échantillons de zirconium. Il nous a donc paru naturel d'étudier l'influence de l'oxygène sur l'énergie d'incorporation d'un atome d'iode en site substitutionnel.

Nous avons tout d'abord généré un pseudo-potentiel pour l'oxygène que nous avons ensuite testé en déterminant les paramètres de la molécule  $O_2$ . Comme dans le cas de la molécule de  $I_2$ , les paramètres qu'il est possible de reproduire sont l'énergie de dissociation, la fréquence de vibration (par un calcul de dynamique moléculaire) et la distance d'équilibre (par un calcul de relaxation). Une fois ces tests réalisés, nous avons inséré un atome d'iode en site substitutionnel dans un cristal de zirconium comportant des atomes d'oxygène en site octaédrique. Nous avons alors calculé l'énergie d'incorporation de l'atome d'iode et nous avons suivi son évolution en fonction du nombre d'atomes d'oxygène.

### 5.6.1 Calculs réalisés sur l'oxygène

L'oxygène, de numéro atomique 8, a pour structure électronique dans son état fondamental  $[He]2s^22p^4$ . Nous avons généré un pseudo-potentiel de type Troullier Martins de l'atome d'oxygène dans la configuration électronique de valence  $2s^22p^4$ . L'onde locale est l'onde  $p$ . Nous avons utilisé les approximations GGA et LDA pour  $\epsilon_{XC}$ . Dans le cas présent, le recouvrement entre les densités électroniques des électrons de cœur et de valence est faible. Nous n'avons donc pas jugé utile de générer un pseudo-potentiel avec un rayon de recouvrement comme dans les cas du zirconium et de l'iode.

Comme précédemment, nous avons étudié précisément les critères de convergence. Nous avons abouti à une énergie de coupure de 30 Ry et à un nombre de points  $\vec{k}$  de  $10 \times 10 \times 10$ . Les résultats des paramètres physiques sont présentés dans le Tableau 5.8 ci-après.

Le pseudo-potentiel généré dans l'approximation GGA permet de reproduire au mieux les paramètres physiques. C'est donc celui-ci que nous allons utiliser dans la suite de nos calculs.

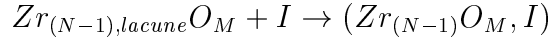
	$\nu$ (THz)		$d$ (Å)		$E_d$ (eV)	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
notre étude	46,3	45,4	1,30	1,22	2,56	2,90
valeurs expérimentales	47,4 [Handbook 74 <sup>TH</sup> Ed]		1,21 [Pascal XIII]		2,56 [Pascal XIII]	

TAB. 5.8: Valeurs calculées et expérimentales de la fréquence de vibration  $\nu$ , de la distance  $d$  interatomique O-O et de l'énergie de dissociation  $E_d$  de la molécule  $O_2$ .

### 5.6.2 Influence de la présence d'oxygène en site octaédrique sur l'énergie d'incorporation d'un atome d'iode en site substitutionnel dans le zirconium

Les atomes d'oxygène sont situés dans les sites octaédriques de la maille hexagonale compacte du zirconium [Holmberg 61]. Les atomes d'oxygène sont en solution solide jusqu'à 29% atomique.

Pour accéder à l'énergie d'incorporation d'un atome d'iode situé en site substitutionnel dans le réseau hexagonal compact du zirconium en présence d'atome d'oxygène en site octaédrique, nous avons simulé la réaction suivante :



$(Zr_{(N-1),lacune}O_M)$  représente la cellule avec  $N - 1$  atomes de zirconium, une lacune de zirconium et  $M$  atomes d'oxygène en site octaédrique.

$(Zr_{(N-1)}O_M, I)$  représente la cellule avec  $N - 1$  atomes de zirconium,  $M$  atomes d'oxygène en site octaédrique et un atome d'iode en substitution d'un atome de zirconium.

Nous accédons à l'énergie d'incorporation par la relation :

$$E_{incorporation} = E_{(Zr_{(N-1)}O_M, I)} - E_{Zr_{(N-1),lacune}O_M} - E_I$$

Nous avons travaillé sur deux types de cellules. Des cellules contenant 7 atomes et une lacune de zirconium et des cellules contenant 8 atomes : 7 atomes de zirconium et 1 atome d'iode en substitution. Dans ces cellules nous avons rajouté des atomes d'oxygène en site octaédrique. Nous avons fait varier le nombre d'atomes d'oxygène de 1 (11% atomique d'oxygène) à 4 (33% atomique d'oxygène). Les résultats des énergies d'incorporation de l'iode dans le zirconium en fonction du nombre d'atomes d'oxygène sont présentés dans le Tableau 5.9.

Nous remarquons que l'énergie d'incorporation augmente avec le nombre d'atomes d'oxygène mais reste toujours négative. L'oxygène a donc tendance à rendre le site substitutionnel vacant moins favorable du point de vue énergétique pour accueillir l'iode.

## 5.7 Synthèse des résultats

Cette étude théorique a permis de déterminer le site d'accueil préférentiel de l'atome d'iode dans le réseau hexagonal compact du zirconium. Nous avons testé plusieurs sites

Nombre d'atome d'oxygène	Energie d'incorporation de l'iode (eV)
0	-2,85
1	-2,83
2	-2,72
3	-2,57
4	-2,13

TAB. 5.9: Energie d'incorporation de l'iode en site substitutionnel en fonction du nombre d'atomes d'oxygène.

d'accueil : un site substitutionnel, un site interstitiel octaédrique et un site interstitiel tétraédrique.

Nous avons mis en évidence que, en présence de lacunes dans le réseau de zirconium, le site le plus favorable énergétiquement pour recevoir l'atome d'iode est un site substitutionnel lorsqu'il est vide. Par contre, dans le cas où le cristal de zirconium est parfait (sans lacune), le site le plus favorable énergétiquement pour recevoir l'atome d'iode est un site interstitiel octaédrique. Il faut signaler que le cristal parfait n'existe pas. Donc lorsque nous utiliserons ces résultats pour interpréter les mécanismes de la diffusion de l'iode dans le zirconium observée expérimentalement, nous attacherons une plus grande importance au site de fixation préférentiel substitutionnel.

Expérimentalement, nous avons remarqué une oxydation du zirconium lors des recuits sous vide qui conduit à un oxyde de stœchiométrie inférieure à 30% atomique. Expérimentalement, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'influence de la présence d'oxygène sur la diffusion de l'iode dans le zirconium. Nous avons donc estimé par calcul l'influence de la présence d'oxygène sur le site de fixation substitutionnel. Pour cela, nous avons fait varier la teneur d'oxygène jusqu'à 33% atomique. Ces calculs montrent que la présence d'oxygène influe peu sur le site de fixation substitutionnel.



# Bibliographie

- [Ahuja 93] **R. AHUJA, J. M. WILLS, B. JOHANSSON et O. ERICKSON**, *Crystal structures of Ti, Zr and Hf under compression : Theory*, Physical Review B, Vol. 48, No 22, p. 16269-16279, 1993
- [Bockstedte 98] **M. BOCKTEDTE, A. KLEY, J. NEUGEBAUER et M. SCHEFFLER**, *Density-functional theory calculations for poly-atomic systems : electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics*, Preprint dans Elsevier, 1998.
- [Born 27] **M. BORN et J. R. OPPENHEIMER**, Ann. Phys. Rev., Vol. 84, p. 457, 1927
- [Braun 91] **P. BRAUN et M. FAHNLE**, *Magnetic contribution to the vacancy formation energy*, Physical Review B, Vol. 44, No 2, p. 845-847, 1995.
- [Fuchs 98] **M. FUCHS et M. SCHEFFER**, *Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory*, Preprint dans Elsevier, 1998.
- [Gonze 91] **X. GONZE, R. STUMPH et M. SCHEFFLER**, *Analysis of separable potentials*, Physical Review Letters B, Vol 44, p. 8503, 1991.
- [Grimes 89a] **R. W. GRIMES et C. R.A. CATLOW**, *Calculations of solution energies of fission products in uranium dioxide*, Journal of American Ceramic Society, Vol 72, No 10, p. 1856-1860, 1989.
- [Grimes 89b] **R. W. GRIMES et C. R.A. CATLOW**, *The stability of fission products in uranium dioxide*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, Vol 335, p. 609-634, 1991.
- [Hamann 79] **D. R. HAMANN, M. SCHLUTER et C. CHIANG**, *Norm 0-Conserving Pseudopotentials*, Phys. Rev. Letters, Vol. 43, No 20, p. 1494-1497, 1979
- [Handbook 74<sup>TH</sup> Ed] Handbook of Chemistry and Physics 74<sup>TH</sup> Edition, 1994.
- [Hohenberg 64] **P. HOHENBERG et W. KHON**, *Inhomogeneous electron gas*, Physical Review B, Vol. 136, p. 864-870, 1964
- [Holmberg 61] **B. HOLMBERG et T. DAGERHAMN**, *X-Ray studies on solid solutions of oxygen in  $\alpha$ -Zirconium*, Acta Chemical Scand., Vol. 15, No 4, p. 919-925, 1961.



- [Hood 88] **G. M. HOOD**, *Point defect diffusion in alpha-Zr*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 159, p. 149-175, 1988.
- [Jayaraman 63] **A. JAYARAMAN, W. KLEMENT et al**, *Solid-solid in titanium and zirconium at high pressures*, Physical Review, Vol. 131, No 2, p. 644-649, 1963.
- [Jomard 98a] **G. JOMARD**, *Etude des propriétés de cohésion de la zircone par des calculs de structure électronique*, Note Technique DEC/SECC n°98/057 A, CEA Grenoble, Avril 1998.
- [Jomard 98b] **G. JOMARD, L. MAGAUD et A. PASTUREL**, *Full potential calculations using the generalized-gradient corrections : structural properties of Ti, Zr and Hf under compression*, Philosophical Magazine B, Vol. 77, No 1, p. 67-74, 1998.
- [Kleinman 82] **L. KLEINMAN et D. M. BYLANDER**, *Efficacious form for model pseudopotentials*, Physical Review B, Vol. 48, No 20, p. 1425-1428, 1982.
- [Khon 65] **W. KHON et L. J. SHAM**, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Physical Review A, Vol. 140, No 4, p. 1133-1138, 1965.
- [Korhonen 95] **T. KORHONEN, M. J. PUSKA et R. M. NIEMINEN**, *Vacancy formation energies for fcc and bcc transition metals*, Physical Review B, Vol. 51, No 15, p. 9526-9532, 1995.
- [Monkhorst 76] **H. J. MONKHORST et J. D. PACK**, Physical Review B, Vol. 13, p. 5188, 1976.
- [Murnaghan 44] **F. D. MURNAGHAN**, *The compressibility of media under externe pressures*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 30, p. 244-247, 1944.
- [Pascal IX] **P. PASCAL**, Nouveau traité de chimie minérale, Tome IX, Editeurs Masson et Cie, p. 319.
- [Pascal XVI] **P. PASCAL**, Nouveau traité de chimie minérale, Tome XVI, Editeurs Masson et Cie, p 457.
- [Pascal XIII] **P. PASCAL**, Nouveau traité de chimie minérale, Tome XIII, Editeurs Masson et Cie, p 457.
- [Perdew 92a] **J. P. PERDEW et A. ZUNGER**, Physical Review B, Vol. 23, p. 5048, 1981.
- [Perdew 92b] **J. P. PERDEW et Y. WANG**, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Physical Review B, Vol. 45, 13244, 1992.
- [Russel 76] **RUSSEL**, United Kingdom Atomic Energy Assoc. TRG Report, p. 2438, 1, 1976
- [Swanson 53] **SWANSON**, Natl. Bur. Stand (U.S), Circ. 539, II, 11, 1953

- [Troullier 91] **N. TROULLIER et J. L. MARTINS**, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations.*, Physical Review B, Vol. 43, No 3, p. 1993-2006, 1991.
- [Willaime 91] **F. WILLAIME et C. MASSOBRIO**, *Development of an N-body interatomic potential for hcp and bcc zirconium*, Physical Review B, Vol. 43, No 14, p. 11653-11665, 1991.
- [Xia 90a] **H. XIA, S. J. DUCLOS, A. L. RUOFF et Y. K. VOHRA**, *New High-Pressure Phase Transition in Zirconium Metal*, Physical Review Letters, Vol. 64, No 2, p. 204-207, 1990.
- [Xia 90b] **H. XIA, G. PARTHASARATHY et al**, *Crystal structures of group IV a metals at ultahigh pressures*, Physical Review B, Vol. 42, No 10, p. 6736-6738, 1990.



# Chapitre 6

## Synthèse et Discussion

Le but de cette thèse est d'étudier le comportement de l'iode dans le zirconium et de mettre en évidence l'influence de la présence d'hydrogène. Afin de mieux cerner les mécanismes de diffusion mis en jeu, nous avons également travaillé sur du zirconium monocristallin. De plus, afin de nous rapprocher du contexte industriel, nous avons étudié la diffusion de l'iode dans le Zircaloy-4 (alliage de zirconium utilisé pour la fabrication des gaines de combustible des REP).

L'iode a été introduit dans les échantillons par implantation ionique à une énergie de 100 keV. Nous avons travaillé dans deux domaines de concentration : soit quelques % atomiques avec de l'iode stable  $^{127}\text{I}$ , soit des fractions de ppm avec de l'iode radioactif  $^{131}\text{I}$ .

Dans le cas de l'implantation d'iode stable, nous avons une concentration de surface de l'ordre de 3% atomique en raison du phénomène de pulvérisation non négligeable. La concentration maximale se situe à une profondeur de l'ordre de 20 nm. Dans le cas de l'iode radioactif, l'abrasion de surface est négligeable en raison de la faible fluence. La concentration de surface est donc nulle et la concentration maximale en iode se situe à une profondeur de 27 nm.

Dans un premier temps, nous rappelons et interprétons le comportement de l'iode dans le zirconium polycristallin et monocristallin. Nous rapprochons ces résultats expérimentaux de ceux obtenus par calcul *ab initio* sur le site d'accueil de l'iode dans le zirconium. Nous discutons ensuite du comportement de l'iode dans le Zircaloy-4. Nous terminons par l'influence de la présence d'hydrogène dans le zirconium sur le comportement de l'iode.

### 6.1 Comportement de l'iode dans le zirconium

Pour le zirconium polycristallin comme pour le zirconium monocristallin et dans les deux domaines de concentration en iode, nous remarquons deux phénomènes de perte en iode : une phase rapide de relâchement et une phase lente de diffusion.

### 6.1.1 Le relâchement rapide

La phase rapide de relâchement qui se produit dès le premier recuit a déjà été observée dans le cas d'implantation d'iode dans la zircone [Brossard 99] et dans l'apatite [Gaillard 2000]. Nous pensons qu'elle est due à la désorption de l'iode par les défauts intrinsèques du matériau et créés lors de l'implantation ionique. Pour justifier cette idée, nous avons tout d'abord regardé la différence de ce relâchement pour deux fluences d'implantation, ce qui a permis de mettre en évidence le rôle des défauts d'irradiation. Nous avons déterminé une constante de vitesse du relâchement de l'iode dans le zirconium. Cette dernière varie de  $2,2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  à  $4,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour l'iode stable dans le domaine de température 400°C-700°C. Pour l'iode radioactif, elle varie de  $5,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  à  $1,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  dans le domaine de température 600°C-800°C. Les constantes de vitesse suivent des lois d'Arrhenius qui s'écrivent :

Pour l'iode stable :

$$k(\text{s}^{-1}) = 40 \pm 9 \exp \left( \frac{-0,93 \pm 0,15}{k_B T} \right)$$

Pour l'iode radioactif :

$$k(\text{s}^{-1}) = 4,4 \pm 0,4 \times 10^7 \exp \left( \frac{-2,2 \pm 0,2}{k_B T} \right)$$

$k_B$  étant la constante de Boltzmann ( $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$ ). La Figure 6.1 présente les valeurs de la constante de vitesse du relâchement dans le zirconium pour l'iode stable et pour l'iode radioactif obtenues expérimentalement (symboles) et les extrapolations des lois d'Arrhenius jusqu'à 300°C (droites).

Aux basses températures, nous observons une différence importante entre le relâchement de l'iode stable et celui de l'iode radioactif. Par contre, pour des températures plus élevées, comprises entre 700°C et 800°C, les constantes de vitesse de relâchement de l'iode stable et de l'iode radioactif sont proches.

Le relâchement plus important en iode stable peut s'expliquer par le plus grand nombre de défauts résultant de l'implantation en iode stable du fait de la plus grande fluence. A haute température, cette différence entre le relâchement en iode stable et le relâchement en iode radioactif est moins importante car les défauts d'irradiation se guérissent rapidement et donc influent beaucoup moins sur ce phénomène de relâchement.

Les études similaires menées sur du zirconium monocristallin montrent que le relâchement rapide en iode est très légèrement plus faible que celui observé dans du zirconium polycristallin. Les joints de grains ne jouent donc pas un rôle important dans ce phénomène.

Pour mettre en évidence l'influence des défauts intrinsèques du matériau, nous avons recuit sous vide des échantillons de zirconium avant l'implantation en iode. Ce recuit permet de guérir partiellement les défauts intrinsèques. Ces expériences ont montré que le relâchement en iode est alors notablement plus faible. Le relâchement rapide résulte par conséquent de la présence de défauts intrinsèques du matériau.

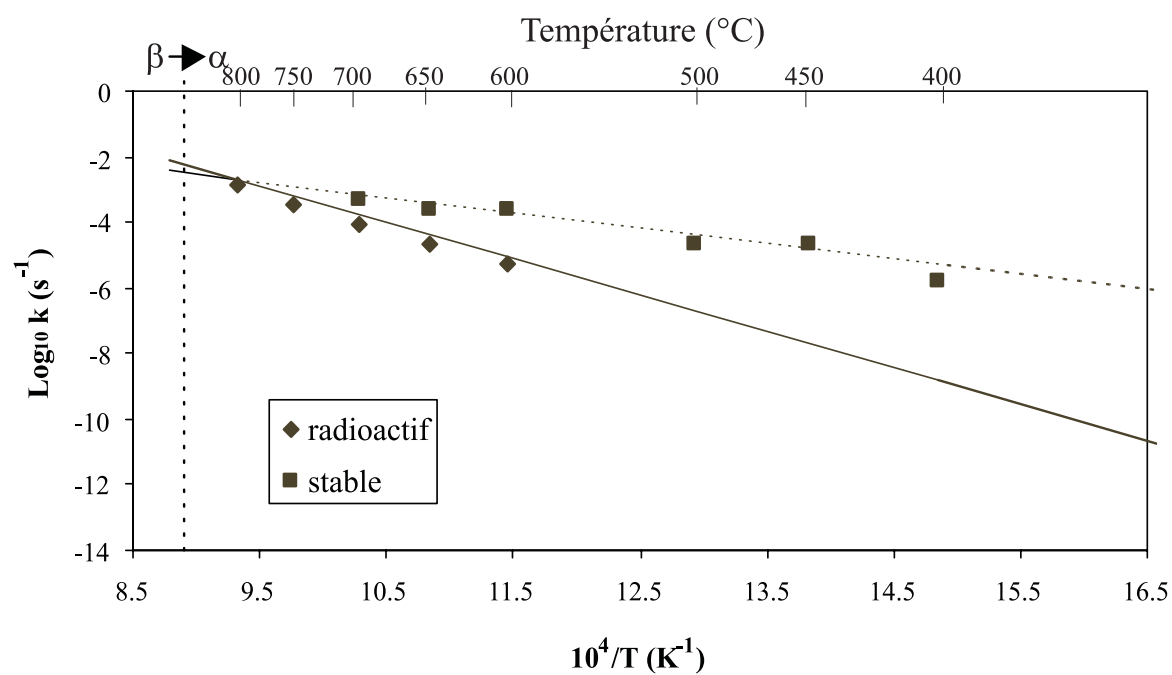


FIG. 6.1: Diagramme d'Arrhenius de la constante de vitesse du relâchement de l'iode stable et radioactif dans le zirconium. Valeurs expérimentales (symboles) et droites d'Arrhenius extrapolées jusqu'à  $300^{\circ}C$ .

### 6.1.2 La phase diffusionnelle

Les coefficients de diffusion apparents ont été déterminés pour l'iode stable, entre 600°C et 700°C et pour l'iode radioactif entre 700°C et 800°C. Les coefficients suivent également une loi d'Arrhenius.

Pour l'iode stable :

$$D(\text{cm}^2.\text{s}^{-1}) = 1,4 \pm 0,4 \times 10^{-1} \exp\left(\frac{-2,9 \pm 0,2}{k_B T}\right)$$

Pour l'iode radioactif :

$$D(\text{cm}^2.\text{s}^{-1}) = 4,0 \pm 0,2 \times 10^{-1} \exp\left(\frac{-3,15 \pm 0,15}{k_B T}\right)$$

La Figure 6.2 présente les valeurs des coefficients de diffusion de l'iode stable et radioactif dans le zirconium obtenues expérimentalement (symboles) et les lois d'Arrhenius extrapolées jusqu'à 300°C (droites). Cette figure met en évidence que les coefficients de diffusion de l'iode stable sont d'un ordre de grandeur plus grands que ceux de l'iode radioactif.

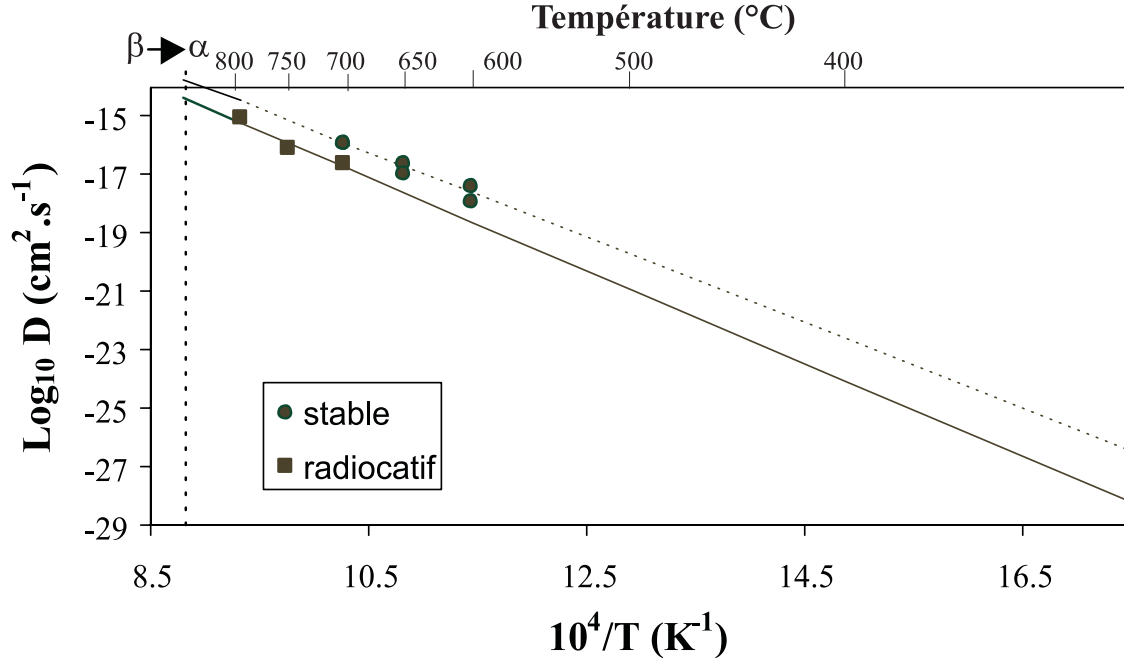


FIG. 6.2: Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'iode stable et de l'iode radioactif dans le zirconium. Valeurs expérimentales (symboles) et droites d'Arrhenius extrapolées jusqu'à 300°C.

Les études similaires menées sur du zirconium monocristallin montrent que la diffusion de l'iode est identique à celle déterminée dans du zirconium polycristallin. Par conséquent, les coefficients de diffusion que nous avons mesurés dans le zirconium polycristallin sont des coefficients de diffusion intragranulaire.

### Comparaison avec des données bibliographiques

Nous comparons maintenant nos résultats avec ceux trouvés dans la littérature. De nombreuses études ont porté sur la diffusion de différents traceurs dans le zirconium et ses alliages. Les références fondamentales sont celles de G.M. Hood [Hood 88, Hood 93a] qui présentent une synthèse de ces résultats. Toutes ces études ont mis en évidence deux mécanismes de diffusion qui opèrent en fonction de la taille de l'élément diffuseur : les atomes de petite taille vont diffuser selon un mécanisme interstitiel 10 à 20 fois plus vite que les atomes de grande taille qui diffusent selon un mécanisme substitutionnel.

#### *Diffusion interstitielle*

Les principaux éléments étudiés sont le fer [Hood 74, Nakajima 88], le chrome [Hood 93b], le nickel [Hood 74, Hood 87], l'oxygène [Hood 94a, Ritchie 77, Pemsler 58], l'azote [Antilla 89], le tritium [Hashizume 95] et l'hydrogène [Kearns 72]. La diffusion interstitielle est de plusieurs ordres de grandeur plus élevée que la diffusion substitutionnelle. En effet, le zirconium possède une structure ouverte, c'est à dire un faible rayon de cœur (0,079 nm) par rapport aux distances interatomiques, facilitant la diffusion suivant le sous-réseau interstitiel et favorisant l'existence de diffuseurs ultra rapides. Les traceurs de petite taille sont caractérisés par une énergie d'activation variant de 0,6 eV à 2,5 eV et un facteur préexponentiel variant de  $10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $1 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

#### *Diffusion substitutionnelle*

Les principaux éléments étudiés sont le tantale [Hood 91], le titane [Hood 94b], le plomb [Hood 91, Perez 99], le hafnium [Dymont 90, Laursen 92, Hood 91, Hood 92] et l'aluminium [Raisanen 85]. Ces éléments de grandes tailles diffusent selon un mécanisme substitutionnel avec des énergies d'activation qui varient de 2,8 eV à 3,3 eV et un facteur préexponentiel de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

G.M. Hood [Hood 93a] a établi des relations entre le facteur préexponentiel  $D_0$  ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ), l'énergie d'activation  $E_a$  ( $\text{eV}.\text{at}^{-1}$ ) et le rayon  $r$  (nm) atomique ou ionique des éléments diffusant dans le zirconium. Ces relations sont les suivantes :

$$E_a = 3,44 - \exp(11,97 - 87,5r)$$

et

$$D_0 = 7,5 \times 10^{-4} \exp(3,75E_a)$$

La Figure 6.3 illustre la relation entre l'énergie d'activation et le rayon ionique ou atomique de plusieurs éléments.

Si nous appliquons ces relations à notre étude, sachant que le rayon ionique de l'ion  $\text{I}^-$  est  $2,2 \text{ \AA}$ , nous trouvons une énergie d'activation de 3,44 eV et un facteur préexponentiel de  $3,0 \times 10^2 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Le Tableau 6.1 présente une synthèse des énergies d'activation et des facteurs préexponentiels déterminés par notre étude et celles issues de l'extrapolation des relations précédentes établies par G.M. Hood.

Nos valeurs sont proches de celle de Hood.

Connaissant l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel, nous pouvons calculer les coefficients de diffusion dans notre domaine de température. Le Tableau 6.2 présente



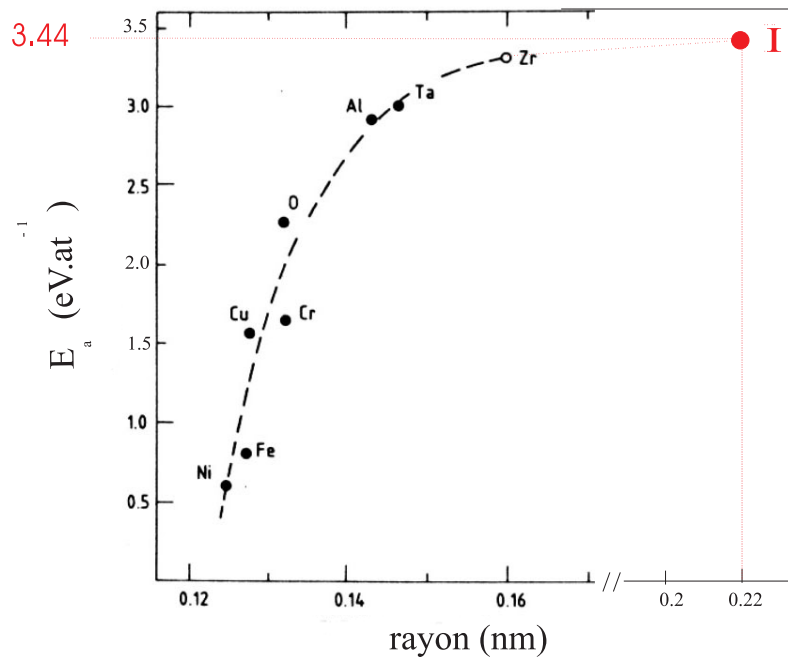


FIG. 6.3: Variation de l'énergie d'activation de l'élément diffuseur dans le zirconium en fonction de son rayon ionique ou atomique [Hood 93a].

	$E_a$ eV.at <sup>-1</sup>	$D_0$ cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
notre étude <sup>127</sup> I	2,9	$1,4 \times 10^{-1}$
notre étude <sup>131</sup> I	3,15	$4,0 \times 10^{-1}$
Hood [Hood 93a]	3,44	$3,0 \times 10^2$

TAB. 6.1: Valeurs des énergies d'activation et des facteurs préexponentiels déterminées lors de notre étude et celles issues de l'extrapolation des relations établies par G.M. Hood.

une synthèse des coefficients de diffusion de l'iode stable et de l'iode radioactif obtenus par notre étude et de ceux calculés à partir de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel donnés par Hood.

Température °C	Coefficients de diffusion		
	Notre étude stable $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	radioactif $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	Littérature [Hood 93a] $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
800	$3,3 \times 10^{-15}$	$8,4 \times 10^{-16}$	$1,4 \times 10^{-14}$
750	$7,2 \times 10^{-16}$	$8,7 \times 10^{-17}$	$2,2 \times 10^{-15}$
700	$1,1 \times 10^{-16}$	$2,5 \times 10^{-17}$	$3,0 \times 10^{-16}$
650	$2,0 \times 10^{-17}$	$2,5 \times 10^{-18}$	$3,3 \times 10^{-17}$
600	$2,5 \times 10^{-18}$	$2,6 \times 10^{-19}$	$2,7 \times 10^{-18}$

TAB. 6.2: Coefficients de diffusion de l'iode stable et radioactif de notre étude et valeurs déterminées à partir de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel donnés par Hood.

Les valeurs déterminées à partir des données de Hood ne sont pas en complet accord avec nos valeurs mais restent néanmoins très proches. Hood a également tracé sur un diagramme d'Arrhenius la diffusivité de nombreux traceurs diffusant selon un mécanisme interstitiel ou substitutionnel. Ce diagramme est présenté Figure 6.4. Nous avons rajouté sur cette figure, les valeurs de nos coefficients de diffusion pour l'iode stable et pour l'iode radioactif. Elles se situent dans la zone des éléments diffusant selon un mécanisme substitutionnel.

Tous ces résultats (valeurs des énergies d'activation et des coefficients de diffusion) amènent à la conclusion que l'iode diffuse selon un mécanisme substitutionnel.

### Site d'accueil de l'iode dans le réseau hexagonal compact du zirconium

Nous avons mené en parallèle une étude visant à déterminer le site d'accueil préférentiel de l'atome d'iode dans le réseau hexagonal compact du zirconium. Cette étude a été réalisée par des calculs *ab initio*. Nous avons testé plusieurs sites d'accueil : un site substitutionnel, un site interstitiel octaédrique et un site interstitiel tétraédrique. Le résultat principal de ces calculs est que, en présence d'une lacune dans le zirconium, l'atome d'iode ira se placer à la place de cette lacune : le site le plus favorable énergétiquement pour recevoir l'atome d'iode est un site substitutionnel lorsqu'il est vide.

Expérimentalement, nous avons remarqué une oxydation du zirconium lors des recuits sous vide qui conduit à un oxyde de stœchiométrie inférieure à 30% atomique. Nous avons donc estimé par calcul l'influence de la présence d'oxygène sur le site de fixation substitutionnel. Pour cela, nous avons fait varier la teneur d'oxygène jusqu'à 33% atomique. Nous avons mis en évidence que la présence d'oxygène influe de manière négligeable sur le site de fixation substitutionnel.

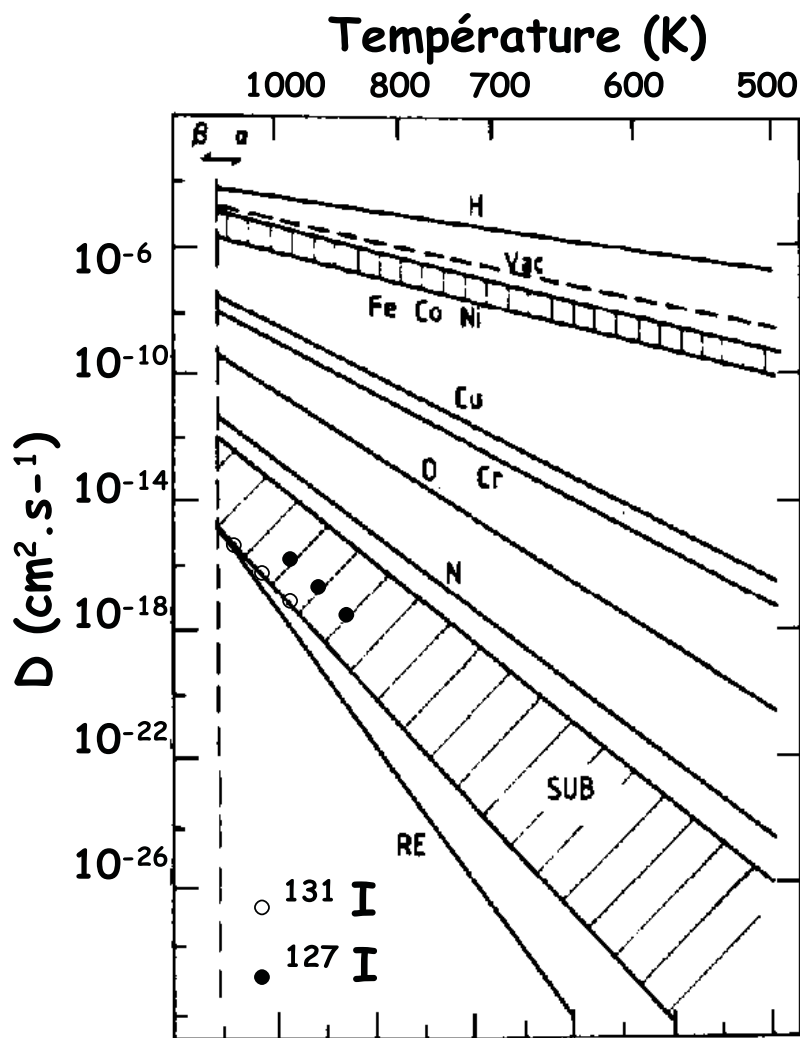


FIG. 6.4: Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de nombreux traceurs dans le zirconium. Valeurs expérimentales de notre étude du coefficient de diffusion de l'iode stable  $^{127}\text{I}$  (symboles rouges) et du coefficient de diffusion de l'iode radioactif  $^{131}\text{I}$  (symboles bleus).

Ces résultats sont en accord avec le mécanisme de diffusion substitutionnel mis en évidence par les expériences. De plus cette étude nous a permis de déterminer une énergie de formation de lacune dans le zirconium de l'ordre de 1,4 eV. Etant donné que l'énergie d'activation du phénomène de diffusion substitutionnelle s'exprime comme la somme de l'énergie de formation de lacune et de l'énergie de migration de l'élément diffuseur, nous pouvons alors déterminer cette dernière. Pour l'iode stable, elle vaudra 1,5 eV et pour l'iode radioactif 1,75 eV.

## 6.2 Comportement de l'iode dans le Zircaloy-4

Nous avons également mené des études sur le comportement de l'iode dans le Zircaloy-4 pour nous rapprocher du contexte industriel puisque la gaine des crayons combustibles est fabriquée en Zircaloy-4, un alliage de zirconium. Cette étude a été menée avec de l'iode radioactif par détection  $\gamma$  qui est la méthode d'analyse la plus sensible.

Ces études ont montré que le comportement de l'iode dans le Zircaloy-4 était identique à celui observé dans le zirconium. Nous remarquons toujours les deux phénomènes : un relâchement rapide en iode puis une diffusion de l'iode. Les constantes de vitesse du relâchement rapide et les coefficients de diffusion présentés précédemment dans le zirconium sont donc valables pour le Zircaloy-4. Dans la littérature, des données sur la diffusion de l'iode dans le Zircaloy-4 sont disponibles. M. Frégonèse [Frégonèse 97] a étudié la diffusion de l'iode implanté à une énergie de plusieurs MeV dans le Zircaloy-4 à 350°C en suivant par SIMS l'évolution du profil avant et après traitement thermique. Elle détermine une valeur majorante du coefficient de diffusion de  $2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Un autre auteur, A. Tasooji [Tasooji 84] propose une valeur du coefficient de diffusion de l'iode à 450°C de  $1,6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces valeurs sont en désaccord avec celles déterminées lors notre étude. En effet, à 350°C, notre coefficient de diffusion déterminé par extrapolation vaut  $1,3 \times 10^{-26} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et à 450°C il est de  $4,4 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Toutefois, ces études ne considèrent pas les deux phases de relâchement de l'iode que nous avons mises en évidence. Elles sont donc difficilement comparables à notre étude.

## 6.3 Comportement de l'iode dans du zirconium hydruré

En réacteur, la gaine s'hydrate à des teneurs inférieures à 1000 ppm massique en hydrogène. Ces précipités d'hydrure peuvent être des chemins préférentiels de diffusion pour l'iode. Nous avons donc étudié l'influence de la présence d'hydrure dans du zirconium sur le comportement de l'iode. Nous avons travaillé sur des échantillons de zirconium hydrurés à deux teneurs différentes : 3700 et 7200 ppm. Ces études ont été réalisées à 500°C avec de l'iode stable. Nous avons également mis en évidence les deux phénomènes de relâchement sur ce matériau : un relâchement rapide en iode et une diffusion de l'iode.

### 6.3.1 Relâchement rapide

La préparation d'échantillons hydrurés nécessite un recuit sous vide avant le chargement gazeux pour détruire la couche d'oxyde de surface. Nous avons montré que le recuit sous vide préliminaire avait une influence sur ce relâchement rapide. Nous avons donc comparé le comportement de l'iode dans des échantillons hydrurés avec celui observé dans des échantillons de zirconium ayant subi le même recuit préliminaire. Nous avons mis en évidence que le relâchement rapide en iode était d'autant plus grand que la teneur en hydrogène était élevée. En effet, la constante de vitesse de relâchement vaut  $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  dans du zirconium précuit,  $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  dans du zirconium hydruré à 3700 ppm et  $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  dans du zirconium hydruré à 7200 ppm. L'hydruration d'échantillon de zirconium s'accompagne d'une augmentation du volume de 17%, ce qui entraîne certainement la formation de dislocations et donc facilite le relâchement en iode.

### 6.3.2 Diffusion

En ce qui concerne la phase diffusionnelle, nous pouvons comparer le zirconium polycristallin hydruré aussi bien avec le zirconium polycristallin qu'avec le zirconium polycristallin précuit étant donné que le précuit ne joue aucun rôle dans ce processus. Nous avons mis en évidence que la diffusion était plus importante dans le zirconium hydruré, et ce d'autant plus que la teneur en hydrogène était élevée. En effet le coefficient obtenu par extrapolation à 500°C dans le zirconium non hydruré est de  $1,7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , alors que dans l'échantillon hydruré à 3700 ppm le coefficient de diffusion vaut  $5,0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et dans celui hydruré à 7200 ppm il vaut  $1,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

# Bibliographie

- [Antilla 83] **A. ANTILLA, J. RAISANEN et J. KEINONEN**, *Diffusion of nitrogen in  $\alpha$ -Ti*, Applied Physics Letters, Vol. 42, No 6, p. 498-500, 1983.
- [Antilla 89] **A. ANTILLA, J. RAISANEN et J. KEINONEN**, *Diffusion of nitrogen in  $\alpha$ -Zr and  $\alpha$ -Hf*, Journal of the Less-Common Metals, Vol. 96, p. 257-262, 1989.
- [Brossard 99] **F. BROSSARD**, *Etude de la migration de l'iode dans la zirconie : Application au stockage des coques*, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon-I, Septembre 1999.
- [Da Silva 94] **C. R. S. DA SILVA et F. C. ZAWISLAK**, *RBS study of diffusion of implanted Au and Pb in  $\alpha$ -Zr*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 316, p. 173-178, 1994.
- [Dyment 68] **F. DYMENT et C. M. LIBANATI**, *Self-diffusion of Ti, Zr, and Hf in their HCP phases, and diffusion of Nb<sup>95</sup> in HCP Zr*, Journal of Materials Science, Vol. 3, p. 349-359, 1968.
- [Dyment 90] **F. DYMENT et al**, *Diffusion of Hf in  $\alpha$ -Zr*, Applied Physics A, Vol. 51, p. 29-33, 1990.
- [Frégonèse 97] **M. FREGONESE**, *Mécanisme de corrosion sous contrainte par l'iode dans le zirconium et le Zircaloy-4. Transposition aux conditions d'interaction pastille-gaine dans les réacteurs à eau pressurisée*, Thèse ENSPG-INPG, 1997.
- [Gaillard 2000] **C. GAILLARD**, *Etude de la migration thermique des produits de fission molybdène, technétium et iode dans les apatites*, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon-I, Novembre 2000.
- [Hashizume 95] **K. HASHIZUME, Y. HATANO, K. SAKAMOTO et M. SUGISAKI**, *Measurement of diffusion coefficient of tritium in alpha-phase of zirconium based on glow discharge implantation method*, Fusion Technology, Vol. 28, p. 1175-1178, 1995.
- [Hood 74] **G. M. HOOD et R. J. SCHULTZ**, *Tracer diffusion in  $\alpha$ -Zr*, Acta Metallurgica, Vol. 22, p. 459-464, 1974.
- [Hood 87] **G. M. HOOD et R. J. SCHULTZ**, *Ni diffusion in Zr and Zr alloys*, Materials Science Forum, Vol. 15-18, p. 475-480, 1987.

- [Hood 88] **G. M. HOOD**, *Point defect diffusion in alpha-Zr*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 159, p. 149-175, 1988.
- [Hood 91] **G. M. HOOD, T. LAURSEN, J. A. JACKMAN, R. BELEC, R. J. SCHULTZ et J. L. WHITTON**, *Solute diffusion in  $\alpha$ -Zr : Rutherford backscattering and secondary-ion mass spectrometry study*, Philosophical Magazine A, Vol. 63, No 5, p. 937-947, 1991
- [Hood 92] **G. M. HOOD, H. ZOU, R. J. SCHULTZ, J. A. ROY et J. A. JACKMAN**, *Hf diffusion in pure and ultrapure alpha-Zr*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 189, p. 226-230, 1992.
- [Hood 93a] **G. M. HOOD**, *Diffusion in alpha-Zr, hcp and open metals*, Defect and Diffusion Forum, Vol. 95-98, p. 755-774, 1993.
- [Hood 93b] **G. M. HOOD et R. J. SCHULTZ**, *Chromium diffusion in alpha-zirconium, Zircaloy-2 and Zr-2.5Nb*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 200, p. 141-143, 1993.
- [Hood 94a] **G. M. HOOD, H. ZOU, S. HERBERT, R. J. SCHULTZ, H. NAKAJIMA et J. A. JACKMAN**, *Oxygen diffusion in  $\alpha$ -Zr single crystals*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 210, p. 1-5, 1994.
- [Hood 94b] **G. M. HOOD, H. ZOU, R. SCHULTZ, E. H. BROMLEY et J. A. JACKMAN**, *Diffusion of Ti in  $\alpha$ -Zr single crystals*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 217, p. 229-232, 1994.
- [Kearns 72] **J. J. KEARNS**, *Diffusion coefficient hydrogen in alpha phase zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 43, p. 330-338, 1972.
- [Laursen 92] **T. LAURSEN, G. M. HOOD, R. BELEC, G. R. PALMER, R. J. SCHULTZ et J. L. WHITTON**, *Hafnium diffusion in Zircaloy-2 and Zr-2.5 wt.% Nb : A Rutherford backscattering study*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 64, p. 475-479, 1992.
- [Nakajima 88] **H. NAKAJIMA, G. M. HOOD et R. J. SCHULTZ**, *Diffusion of  $^{59}\text{Fe}$  in single-crystal  $\alpha$ -Zr*, Philosophical Magazine B, Vol. 58, No 3, p. 319-337, 1988.
- [Pemsler 58] **J. P. PEMSLER**, *Diffusion of oxygen in zirconium and its relation to oxydation and corrosion*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 105, No 6, p. 315-323, 1958.
- [Perez 99] **R. A. PEREZ et F. DYMENT**, *Lead diffusion in  $\alpha$ -Zr*, Applied Physics A, Vol. 68, p. 667-671, 1999.
- [Raisanen 85] **J. RAISANEN et J. KEINONEN**, *Diffusion of Al in Ion-Implanted  $\alpha$ -Zr and  $\alpha$ -Hf*, Applied Physics A, Vol. 36, p. 175-178, 1985.
- [Ritchie 77] **I. G. RITCHIE et A. ATRENS**, *The diffusion of oxygen in alpha-zirconium*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 67, p. 254-264, 1977.

- [Tasooji 84]      **A. TASOOJI et R. E.EINZIGER**, *Modeling of Zircaloy stress corrosion cracking : texture effects and dry storage spent fuel behavior*, Zirconium in The Nuclear Industry : Sixth International Symposium, ASTM STP 824, p. 595-626, 1984.





# Conclusion

Le but de cette thèse était d'évaluer l'efficacité de rétention de la gaine en Zircaloy-4 vis à vis de l'iode dans un contexte d'entreposage à long terme des assemblages de combustible nucléaires usé. En effet, la gaine en Zircaloy-4, joue le rôle de première barrière vis à vis du relâchement de l'iode, pour assurer la sécurité des sites d'entreposage. L'un des vecteurs pouvant être responsable d'un relâchement de l'iode est la chaleur. C'est pourquoi nous avons étudié le comportement thermique de l'iode dans le Zircaloy-4. La gaine étant hydrurée, nous avons également regardé l'influence de la présence d'hydrure sur ce comportement. En entreposage, la température est estimée inférieure à 400°C.

Expérimentalement les températures inférieures à 400°C sont trop basses pour pouvoir observer le comportement de l'iode. Nous avons donc travaillé dans un domaine de température plus élevé variant de 400°C à 800°C. Que ce soit dans le métal ou dans le métal hydruré, nous avons mis en évidence deux phénomènes provoquant une perte en iode : tout d'abord un phénomène de relâchement rapide en iode dû aux défauts ponctuels et intrinsèques du matériau et ensuite une diffusion intragranulaire et substitutionnelle de l'iode. Nous avons alors déterminé une loi d'Arrhenius de la constante de vitesse du relâchement de l'iode et une loi d'Arrhenius de la diffusion thermique de l'iode dans le Zircaloy-4. Ces lois qui varient avec la température, nous permettent d'extrapoler la constante de vitesse du relâchement et le coefficient de diffusion aux températures d'entreposage.

L'extrapolation de la diffusion à 400°C nous donne un coefficient de diffusion de l'ordre de  $10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . En considérant le profil de distribution de l'iode dans la gaine présenté dans le Chapitre I et en utilisant la valeur du coefficient de diffusion précédente nous obtenons un pourcentage de perte de 5% en  $15 \times 10^6$  années. Cette diffusion engendre des taux de relâchement très faibles. En présence d'hydrure, nous avons montré que le coefficient de l'iode augmentait avec la teneur en hydrogène. Cette dernière était cependant assez élevée (3700 et 7200 ppm massique) par rapport à celle réellement présente dans les gaines ( $< 1000$  ppm). Nous pensons que la présence d'hydrure à de telles teneurs n'influera pas de manière significative sur la diffusion thermique de l'iode.

Par contre, si on extrapole la constante de vitesse du relâchement rapide à 400°C, on obtient un pourcentage de perte de 5% en 15 jours. Ce relâchement est tout à fait envisageable dans les crayons combustibles usés puisque nous avons montré qu'il a lieu via des

défauts existant en grand nombre en fin de cycle dans le Zircaloy-4. Nous avons également mis en évidence que les hydrures avaient un effet non négligeable sur ce relâchement. Dans notre étude, nous avons utilisé du Zircaloy-4 recristallisé alors qu'en réacteur il est détendu et donc présente une plus forte densité de dislocations. Il serait donc utile de regarder l'effet de l'état métallurgique du matériau constituant la gaine sur ce relâchement.

Ce travail montre que la diffusion de l'iode dans le Zircaloy-4 ne limitera pas l'efficacité de la gaine comme barrière. Par contre, il faudra prendre sérieusement en compte le relâchement rapide en iode qui reste important même aux faibles températures.

Pour compléter ce travail, il faudrait étudier le relâchement et la diffusion de l'iode sous irradiation. Ceci permettrait une approche plus réaliste de ces processus en conditions d'entreposage. Cette étude pourrait constituer à elle seule un sujet de thèse intéressant.

# Annexe A

## Méthodes nucléaires d'analyse

Les caractérisations des échantillons étudiés ont été réalisées en grande partie par des méthodes nucléaires d'analyse. Ces méthodes d'analyse élémentaires, non-destructives, permettent de déterminer de façon quantitative les profils de concentration. Différentes méthodes existent, présentant chacune des avantages et des inconvénients suivant la nature de la cible à analyser. Dans le cadre de cette étude, les éléments lourds, tels que le zirconium et l'iode, ont été analysés par rétrodiffusion élastique d'ions (RBS), et les éléments légers, tels que l'hydrogène, ont été analysés par détection des ions de recul couplée à un filtre électromagnétique (ERD E×B).

### A.1 Rétrodiffusion élastique coulombienne : analyse RBS

La méthode de rétrodiffusion élastique d'ions, appelée aussi RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) [Chu 78] permet de déterminer les profils de répartition d'éléments sur des profondeurs allant d'une dizaine de nm à quelques  $\mu\text{m}$ .

#### A.1.1 Identification en masse de l'élément de la cible

On considère une collision élastique entre une particule  $X_1$  de masse  $M_1$ , d'énergie  $E_0$  et un noyau cible  $X_2$ , de masse  $M_2$  (voir Figure A.1).

Le domaine d'énergie dans lequel on se place expérimentalement est tel que l'on peut appliquer le formalisme non relativiste. Comme la collision est élastique, il y a conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement. On obtient alors l'égalité suivante :

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - \sin^2 \theta M_1^2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (\text{A.1})$$

où  $E_1$  est l'énergie cinétique de la particule  $X_1$  diffusée à l'angle  $\theta$  par le noyau  $X_2$ .

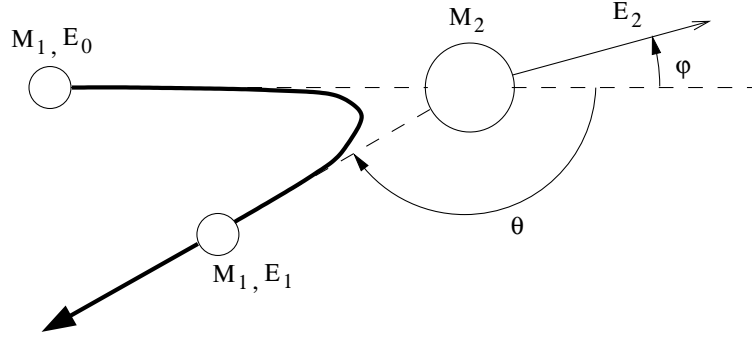


FIG. A.1: Représentation du choc élastique d'un ion incident de masse  $M_1$  sur un atome cible de masse  $M_2$ .

Posant

$$K_{M_2} = \left[ \frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - \sin^2 \theta M_1^2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (\text{A.2})$$

on a alors :

$$E_1 = K_{M_2} \cdot E_0 \quad (\text{A.3})$$

$K_{M_2}$  est appelé facteur cinématique ou facteur de rétrodiffusion. Il est fonction des masses  $M_1, M_2$  et de l'angle de rétrodiffusion  $\theta$ . L'identification des éléments se fait par leur masse puisque pour  $M_1, E_0$  et  $\theta$  fixés, la mesure de  $E_1$  fournit la valeur de  $M_2$ .

### A.1.2 Perte d'énergie

La localisation en profondeur des centres diffuseurs est réalisée par la prise en compte de la perte d'énergie due au ralentissement, par interaction électronique et nucléaire, des particules incidentes dans le matériau avant et après rétrodiffusion (voir Figure A.2). Ainsi les profils de répartition en profondeur des éléments peuvent être déterminés par cette technique.

Lorsque les particules chargées pénètrent dans la cible, elles interagissent avec le cortège électronique des atomes en créant des excitations et des ionisations, elles sont donc rapidement freinées dans la matière et perdent de l'énergie. On leur associe alors un pouvoir d'arrêt :  $\frac{dE}{dx}$ .

Les ions rétrodiffusés à la surface ont une énergie supérieure à celle des ions rétrodiffusés à la profondeur  $x$ . Cette perte d'énergie  $\Delta E = E_1 - E_2$  dépend de l'épaisseur  $x$  traversée avant et après diffusion. On a donc la relation

$$\Delta E = [S]x \quad (\text{A.4})$$

$[S]$  étant le facteur de perte d'énergie.

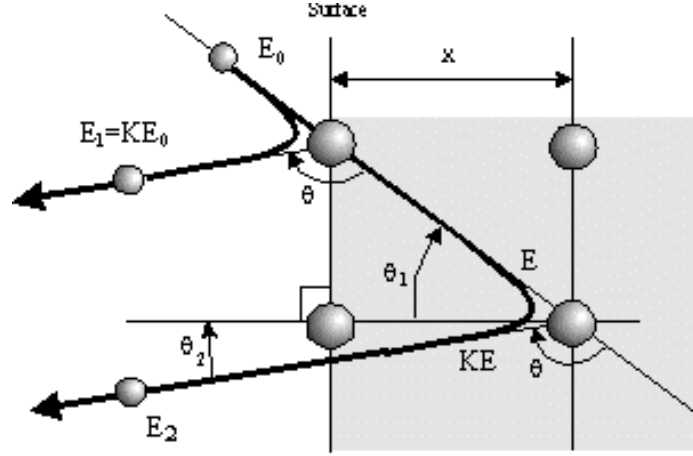


FIG. A.2: Phénomène de perte d'énergie.

Etablissons maintenant l'expression de ce facteur.

La perte d'énergie pour le trajet aller de la particule est :

$$\frac{x}{\cos\theta_1} = \int_{E_0}^E \frac{dE}{\frac{dE}{dx}} \quad (\text{A.5})$$

On considère que la profondeur  $x$  est infiniment petite, et donc que le pouvoir d'arrêt est constant jusqu'à cette profondeur. On peut alors écrire :

$$\frac{x}{\cos\theta_1} S_a = \int_{E_0}^E dE \quad (\text{A.6})$$

avec  $S_a$ , le pouvoir d'arrêt du chemin aller.

Pour le trajet retour, l'hypothèse est toujours valable, on a alors :

$$\frac{x}{\cos\theta_2} S_r = \int_E^{E_2} dE \quad (\text{A.7})$$

avec  $S_r$ , le pouvoir d'arrêt du chemin retour.

On obtient :

$$\Delta E = \left( \frac{K}{\cos\theta_1} S_a + \frac{1}{\cos\theta_2} S_r \right) x \quad (\text{A.8})$$

L'expression du facteur de perte d'énergie  $[S]$  est donc :

$$[S] = \left( \frac{K}{\cos\theta_1} S_a + \frac{1}{\cos\theta_2} S_r \right) \quad (\text{A.9})$$

La détection et le tri des particules rétrodiffusées par tranche d'énergie (canaux), permettent d'obtenir un spectre RBS : intensité en fonction de l'énergie des particules rétrodiffusées.

Dans le cas d'une cible très mince, on néglige cette perte d'énergie ; le spectre énergétique reçu par le détecteur est alors composé d'une série de pics. Chacun de ces pics correspond à une masse bien précise et est à peu près gaussien du fait de la résolution énergétique du détecteur. Dans le cas des cibles épaisses, le spectre correspondant à une masse  $M$  s'étend de la valeur théorique  $K_{M_2}E_0 = f(M)$ , qui correspond à la diffusion sur les premiers atomes, jusqu'à l'énergie zéro, correspondant aux particules ayant juste assez d'énergie pour sortir de l'échantillon après leur diffusion profonde. On obtient alors un plateau pour chaque masse. Ces derniers peuvent se superposer.

### A.1.3 Analyse quantitative

Le nombre de coups dans un canal  $i$  correspondant à l'énergie  $E_i$  est défini par :

$$A_i = \frac{\phi \omega N C S_{KE_i}}{[S_{E_2}] \cos(\theta_1) S_{E_{2i}}} \frac{d\sigma(E_i)}{d\omega} \quad (\text{A.10})$$

$E_i$  : énergie des particules juste avant la rétrodiffusion (keV),  
 $S_{KE_i}$  et  $S_{E_{2i}}$  : pouvoirs d'arrêt aux énergies  $KE_i$  et  $E_{2i}$  (keV.g<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>),  
 $[S_{E_2}]$  : facteur de perte d'énergie (keV.g<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>),  
 $\phi$  : nombre de particules incidentes (at.cm<sup>-2</sup>),  
 $\omega$  : angle solide (sr),  
 $N$  : nombre de noyaux diffuseurs (at.g<sup>-1</sup>),  
 $\frac{d\sigma(E_i)}{d\omega}$  : section efficace différentielle (cm<sup>2</sup>.sr<sup>-1</sup>) pour l'énergie  $E_i$ ,  
 $C$  : largeur énergétique d'un canal (keV.canal<sup>-1</sup>).

Si l'énergie incidente  $E_i$  à l'épaisseur  $x$  est inférieure à la barrière coulombienne alors les interactions mises en jeu sont simplement coulombiennes. C'est le cas dans l'analyse RBS. La section efficace dans le repère du laboratoire est alors donnée par la formule Rutherford :

$$\frac{d\sigma(E_i)}{d\omega} = 0,0052 \left( \frac{Z_1 Z_2}{E_i} \right)^2 \left[ \frac{[\cos(\theta) + \sqrt{1 - (\frac{M_1}{M_2})^2 \sin^2(\theta)}]^2}{\sin^4(\theta) \sqrt{1 - (\frac{M_1}{M_2})^2 \sin^2(\theta)}} \right] \quad (\text{A.11})$$

La section efficace varie avec le carré de  $Z_1 Z_2$ , ce qui implique qu'il est difficile d'analyser les éléments légers dans une matrice lourde (par exemple l'hydrogène ou l'oxygène dans le zirconium). La RBS est une technique adaptée pour le dosage d'éléments lourds dans une matrice légère. Pour doser les éléments légers d'autres méthodes d'analyse nucléaire sont utilisées : par exemple, la NBS (Nuclear Backscattering Spectrometry) basée sur l'utilisation de réactions résonnantes ou encore l'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) qui est la technique d'analyse que nous avons utilisée pour doser l'hydrogène. Cette technique est présentée dans la deuxième partie de cette annexe.

### A.1.4 Optimisation de l'analyse

Le but de notre étude est de regarder par RBS le comportement de l'iode implanté à 100 keV dans une matrice de zirconium et de Zircaloy-4. Il faut tout d'abord déterminer les meilleures conditions d'analyse. L'optimisation des conditions de l'analyse consiste à choisir l'énergie d'analyse qui permet à la fois une bonne résolution en masse et une bonne résolution de surface. Il faut donc se placer à l'énergie d'analyse qui tout en permettant d'obtenir une résolution en masse suffisante pour séparer les différents composants, permet également d'avoir une résolution en profondeur acceptable. Le choix résulte d'un compromis car la résolution en masse augmente avec l'énergie des particules incidentes, alors que la résolution de surface varie inversement.

#### Résolution en masse

La résolution en masse en surface est donnée par :

$$\delta M_2 = \delta E_0 \frac{1}{E_0} \frac{1}{\frac{dK}{dM_2}} \quad (\text{A.12})$$

$E_0$  : énergie incidente,

$\delta E_0$  : résolution du détecteur. Cette résolution est de l'ordre de 12 keV.

$\frac{dK}{dM_2} = \frac{4M_1(M_2 - M_1)}{(M_1 + M_2)^3}$  pour un angle de détection de  $180^\circ$  (assimilable à notre angle de détection, soit  $172^\circ$ ). Dans le cas d'une analyse avec des particules  $\alpha$  de 3 MeV, la résolution en masse sur l'iode est de 4,5 uma. Ceci permet d'avoir une excellente séparation en masse puisque la différence de masse entre le zirconium et l'iode est de 36 uma.

#### Résolution de surface

La résolution en profondeur  $\delta x$  reflète la capacité à déceler des changements de composition en fonction de la profondeur. Elle est reliée à la dispersion totale en énergie  $\delta E_T$  par la relation suivante :

$$\delta x = \frac{\delta E_T}{[S]} \quad (\text{A.13})$$

$[S]$  : facteur de perte d'énergie, pour des particules  $\alpha$  incidentes d'énergie 3MeV qui rétrodiffusent sur du zirconium.

$\delta E_T$  : dispersion en énergie. Elle est de l'ordre de 12 keV.

Nous avons donc une résolution de surface de 15 nm. Avec des particules incidentes  $\alpha$  de 3 MeV, nous avons une bonne résolution en masse ainsi qu'une bonne résolution de surface. Toutes nos analyses ont donc été faites dans ces conditions. Il est également nécessaire de choisir une dose d'implantation en iode suffisante pour pouvoir détecter cet élément et avoir une bonne statistique. Pour cela nous avons déterminé la limite de détection.



### Limite de détection

Nous avons calculé cette limite pour connaître la dose minimale d'implantation en iode dans le zirconium. La sensibilité de la mesure est définie à partir d'un nombre de coups nécessaire pour sortir du bruit de fond. La relation entre le nombre de coups minimum  $s$  et le bruit de fond  $F$  est donnée par le critère de Currie :

$$s = 3,29F \quad (\text{A.14})$$

$F$  : bruit de fond intégré dans la zone du spectre où sont détectés les événements correspondant à l'élément dont on cherche la limite de détection.

En ce qui concerne nos analyses, le bruit de fond est important car des impuretés sont présentes. La Figure A.3 représente un spectre RBS obtenu ( $\alpha$  de 3 MeV) pour une cible de Zircaloy-4 implanté en iode à 100 keV. L'encart représente un agrandissement de la zone du pic de l'iode. Cet encart présente quatre spectres RBS : une cible de zirconium vierge, une cible de Zircaloy-4 vierge et les mêmes implantées en iode à 100 keV.

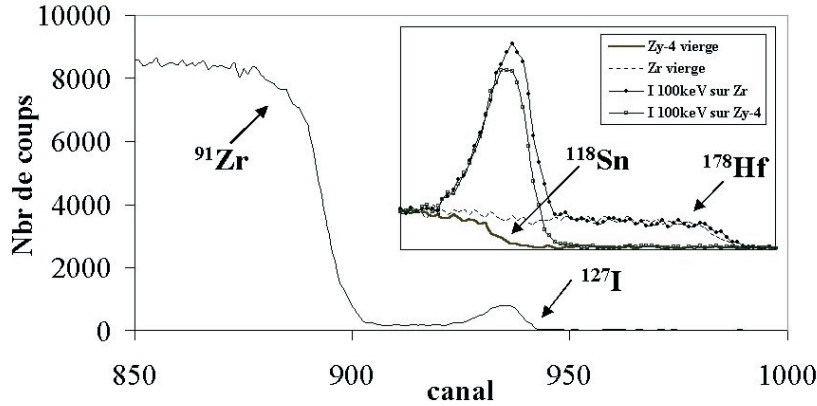


FIG. A.3: Spectres RBS réalisés avec des  $\alpha$  de 3 MeV.

On voit dans le cas du zirconium une contamination en hafnium ( $Z=72$ ) et légèrement en étain ( $Z=50$ ). Pour le zircaloy-4, on détecte la présence de l'étain ( $Z=50$ ), élément d'alliage. La section efficace de l'hafnium est pratiquement double de celle de l'iode ; celle de l'étain est du même ordre de grandeur. Ils sont donc très facile à détecter et vont diminuer la sensibilité sur le pic d'iode.

La limite de détection  $S$  en atomes par  $\text{cm}^2$  s'exprime par :

$$S = \frac{3,29F}{\left(\frac{d\sigma}{d\omega}\right)\Delta\omega\phi_i} \quad (\text{A.15})$$

$\frac{d\sigma}{d\omega}$  : section efficace différentielle de l'iode,  
 $\phi_i$  : flux total de particules incidentes,  
 $\Delta\omega$  : angle solide de détection  $2,5 \times 10^{-3}$  sr,  
 $F$  : bruit de fond intégré.

Ainsi pour une analyse avec des particules  $\alpha$  de 3 MeV d'un échantillon de zirconium implanté en iode à 100 keV, la sensibilité est de  $S=2 \times 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>. Nous avons effectué des implantations d'iode à une dose de  $1 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>.

## A.2 Détection par ions de recul couplée à un filtre électromagnétique : analyse ERD E×B

L'analyse par détection des atomes de recul (ERDA : Elastic Recoil Detection Analysis) constitue une très bonne alternative de dosage de l'hydrogène par méthode d'analyse nucléaire. Son principe de base est identique à celui de la RBS, mais contrairement à cette dernière on s'intéresse aux atomes de recul émis aux angles avant. Initialement mise au point avec un faisceau d'ions lourds incidents (<sup>35</sup>Cl de 30 MeV) [L'Ecuyer 76], cette technique a par la suite été optimisée afin de doser l'hydrogène par l'intermédiaire d'un faisceau de particules  $\alpha$  de 2,5 MeV [Doyle 79].

### A.2.1 Principe

Lors de la collision élastique entre une particule incidente de masse  $M_1$  d'énergie  $E_0$  et un atome cible de masse  $M_2 < M_1$  initialement au repos, l'atome cible acquiert l'énergie :

$$E_R = K_R E_0 \text{ où } K_R = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \quad (\text{A.16})$$

$\theta$  correspondant à l'angle entre la direction de recul et la direction initiale de la particule incidente. En choisissant une direction incidente suffisamment éloignée de la normale à la surface de l'échantillon, on peut détecter vers l'avant les atomes de recul éjectés de la cible par les particules incidentes. L'optimisation des conditions expérimentales, c'est à dire l'épaisseur analysée, la résolution en profondeur et la sensibilité, favorise la géométrie pour laquelle l'angle d'incidence  $\alpha$  est égal à 75° par rapport à la normale à la cible et l'angle de détection est de 30° [Nagata 85, Paszti 91].

Le faisceau incident en heurtant la cible induit des protons de recul mais surtout un nombre important de particules  $\alpha$  diffusés vers l'avant. Il faut séparer cette contribution qui se superpose sur le plan énergétique. Plusieurs méthodes existent :

- La première consiste à interposer devant le détecteur une feuille mince et homogène (par exemple du Teflon (CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>) qui permet d'arrêter les alphas tout en laissant passer les protons. Cette méthode d'analyse est sensible, elle permet la détermination

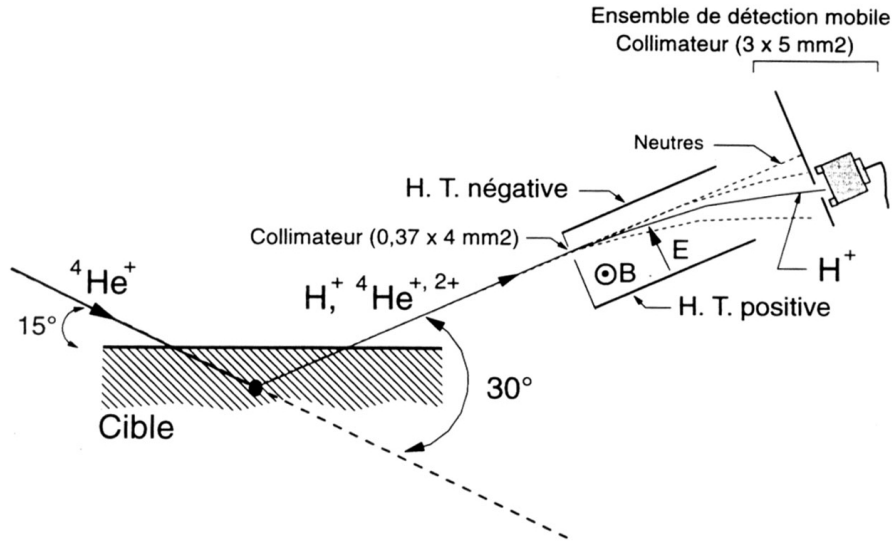


FIG. A.4: Représentation schématique de la détection des atomes de recul à l'aide d'un filtre électromagnétique.

de concentration inférieure à 0,1% atomique. Par contre, sa résolution en profondeur est mauvaise du fait de la dispersion en énergie créée par l'absorbant.

- La seconde consiste à utiliser un champ électrostatique et un champ magnétique orienté pour créer deux forces antagonistes. Une équipe du Québec [Ross 86] a mis au point une méthode de tri basée sur la technique des filtres électromagnétiques  $E \times B$ . Ce procédé a été développé pour un accélérateur dont le faisceau d'alpha incident est de 350 keV. A cette énergie, on obtient un achromatisme des protons de recul pour un champ magnétique  $B$  de 1 kG et un champ électrique de  $1,7 \text{ kV.cm}^{-1}$ . Le filtre électromagnétique a été mis en place sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL par B. ROUX [Roux 95] afin de déterminer la contamination en hydrogène dans du niobium. La Figure A.4 présente un schéma de la détection des atomes de recul à l'aide d'un filtre électromagnétique.

Les filtres électromagnétiques sont habituellement employés en mode sélecteur de vitesse caractérisé par une déflexion nulle et une dispersion en énergie maximum. Dans notre cas, ce système est utilisé pour trier les particules à la fois en masse et en charge.

Si une particule de masse  $m$ , de charge  $q$ , de vitesse  $v_0$  et de trajectoire parallèle à l'axe  $Ox$  pénètre dans un champ électromagnétique croisé tel que  $B$  et  $E$  soient parallèles à l'axe  $Oz$  et  $Oy$  respectivement, sa trajectoire s'écrit alors :

$$y = \frac{q}{mv_0^2}[E - v_0 B]x^2$$

La déviation suivant l'axe  $Oy$  est très faible par rapport à la longueur du filtre. En première

approximation, l'angle de déflexion  $\theta$  est donné par

$$\theta = \frac{ql}{mv_0^2}[E - v_0 B]$$

Avec des valeurs de champs électrique et magnétique données, il est possible de séparer les particules alphas et les protons diffusés par la cible. Le vide dans la chambre est de l'ordre de  $10^{-5}$  Pa, le champ magnétique est fourni par un aimant permanent. La forme des pièces polaires a été choisie de manière à obtenir un champ magnétique élevé et homogène sur toute la longueur du filtre tout en minimisant les champs de fuite. Le champ magnétique obtenu est de l'ordre de 2.9 kG, variable à plus ou moins 5%. Pour cette valeur du champ magnétique, l'achromatisme des protons de recul est obtenu avec un champ électrique voisin de  $12 \text{ kV.cm}^{-1}$ .

### A.2.2 Utilisation d'un faisceau d'hélium de 2,5 MeV

Dans cette configuration, les protons dont l'énergie est comprise entre 0,35 et 1,2 MeV sortent du filtre à une distance moyenne d'environ 4 mm de la trajectoire des alphas deux fois chargés les moins déviés. Cet écart est suffisant pour séparer les alphas et les protons. Afin de placer le détecteur avec précision en sortie d'aimant, l'ensemble de détection (détecteur et collimateur arrière) est monté sur un support mobile commandé par un moteur pas à pas. Le détecteur utilisé est une jonction silicium, dont la résolution est de l'ordre de 12 keV. Le fait de travailler avec un faisceau d'alphas incidents de 2,5 MeV, donc avec des protons dont l'énergie est comprise entre 0,4 et 1,2 MeV nous permet de négliger toute correction de charge. En effet, des mesures effectuées par G.G. Ross[Ross 92] montrent que la fraction d'hydrogène neutre est pratiquement nulle au dessus de 300 keV et ce quelle que soit la matrice du matériau. Les sections efficaces de recul de l'hydrogène considérées sont celles calculées par Tirira [Tirira 93].

Cette technique permet d'analyser de l'hydrogène jusqu'à une profondeur de  $0,6 \mu\text{m}$  dans le zirconium.



# Bibliographie

- [Chu 78] **W. K. CHU, J. W. MAYER et M. A. NICOLET**, Backscattering Spectrometry, Academic Press, 1978.
- [Doyle 79] **B. L. DOYLE et P. S. PEERCY**, *Technique for profiling  $^1\text{H}$  with 2.5-MeV Van de Graaf accelerators*, Applied Physics Letters, Vol. 34, p. 811, 1979.
- [L'Ecuyer 76] **J. L'ECUYER, C. BRASSARD et al**, *An accurate and sensitive method for the determination of the depth distribution of light elements in heavy materials*, Journal of Applied Physic, Vol. 47, p. 881, 1976.
- [Nagata 85] **S. NAGATA et S. YAMAGUCHI**, *Depth resolution and recoil cross section for analysing hydrogen in solids using elastic recoil detection with  $^4\text{He}$  beam*, Nuclear Instruments and Methods B, Vol. 6, p. 533, 1985.
- [Paszti 91] **F. PASZTI et E. SZILAGYI**, *Optimization of the depth resolution in elastic recoil detection*, Nuclear Instruments and Methods B, Vol. 54, p. 507, 1991.
- [Ross 86] **G. G. ROSS et B. TERREAULT**, *Depth resolution of hydrogen and helium isotopes by means of the  $E \times D$  technique*, Nuclear Instruments and Methods B, Vol. 15, p. 146, 1986.
- [Ross 92] **G. G. ROSS et L. LEBLANC**,  *$\text{H}^-$ ,  $\text{H}^0$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^+$  and  $\text{He}^{2+}$  fractions of projectiles scattered from 14 different materials at 30 to 340 keV*, Nuclear Instruments and Methods B, Vol. 62, p. 484, 1992.
- [Roux 95] **B. ROUX et al**, Vacuum, Vol. 46, No 7, p. 629, 1995.
- [Tirira 93] **J. TIRIRA et F. BODART**, *Alpha-proton elastic scattering analyses up to 4 MeV*, Nuclear Instruments and Methods B, Vol. 74, p. 496, 1993.



# Table des figures

1.1	Schéma d'un réacteur à eau pressurisée. . . . .	16
1.2	Assemblage et crayon de combustible d'un réacteur à eau pressurisée [Bailly 96].	17
1.3	Coupe schématique de la gaine et de son milieu environnant. . . . .	20
1.4	Coupe transverse d'une gaine hydrurée (après cinq cycles annuels d'irradiation en REP). La face externe se trouve à gauche et la face interne à droite [Bailly 96]. . . . .	22
1.5	Rendement de fission. . . . .	23
1.6	Profil d'implantation de l'iode dans la gaine de combustible en $\text{at.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ et en ppm atomique. [Frégonèse 97]. . . . .	24
1.7	Composition d'un combustible irradié déchargé d'un REP [Salvatores 97]. .	25
1.8	Flux annuels dans le cycle du combustible associé au parc EDF (situation après 2000), source EDF, direction du combustible, 1996 [Schapira 97]. UTS : Unité de Travail et de Séparation, URT : Uranium de ReTraitement	26
2.1	Image obtenue au microscope optique d'un échantillon de zirconium révélé chimiquement. . . . .	32
2.2	Schéma du banc de pompage. . . . .	33
2.3	Images de microscopie optique d'échantillons révélés chimiquement : a) recuit à 450°C pendant 570 mn, b) recuit à 700°C pendant 180 mn puis à 450°C pendant 570 mn, c) recuit à 500°C pendant 800 mn, d) recuit à 700°C pendant 180 mn puis à 500°C pendant 800 mn. . . . .	34
2.4	Evolution des raies Zr 3d <sub>5/2</sub> et Zr 3d <sub>3/2</sub> en fonction de la température de recuit. . . . .	36
2.5	Evolution des raies Zr 3d <sub>5/2</sub> et Zr 3d <sub>3/2</sub> en fonction du temps d'abrasion a) échantillon de zirconium non recuit, b) échantillon de zirconium recuit 20 mn à 700°C. . . . .	38
2.6	Spectres RBS du front de montée du zirconium réalisés avec des $\alpha$ de 1 MeV sur : a) des échantillons de zirconium vierges et recuits sous vide secondaire à 700°C pendant 80 et 300 mn, b) des échantillons de zirconium vierges et recuits sous vide secondaire pendant 300 mn à 600°C et 700°C. . . . .	39
2.7	Evolution du profil d'oxygène en fonction de la durée de recuit sous vide secondaire à 700°C. . . . .	40
2.8	Variation du nombre d'atomes d'oxygène par $\text{cm}^2$ en fonction de la durée de recuit pour trois températures : 600, 700 et 800°C . . . . .	40



2.9	Loi d'Arrhénius de la constante cinétique d'oxydation $K$ . . . . .	41
2.10	Indexation d'un cliché de diffraction réalisé sur un échantillon de zirconium recuit sous vide à 450°C pendant 30 mn a) indexation avec $ZrO_{0,35}$ , b) indexation avec Zr, c) image réalisée en champ sombre avec l'onde $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de $ZrO_{0,35}$ . . . . .	43
2.11	Diagramme de phase du système Zr-H [Beck 62] . . . . .	44
2.12	Schéma du montage de chargement en hydrogène. . . . .	46
2.13	Mise en évidence du temps d'incubation et de sa dépendance avec l'épaisseur de la couche d'oxyde. a) Variation de la pression d'hydrogène en fonction du temps de chargement à 450°C [Llauger 81], b) Fraction d'hydrogène absorbée en fonction du temps de recuit pour différentes épaisseurs d'oxyde $\Delta l$ sous une pression de 1 atm et à 400°C [Une 78]. . . . .	47
2.14	Effet de la température du recuit préliminaire sous vide secondaire sur l'hydruration du Zr. Courbe A : à 300°C pendant 1 heure, courbe B : à 500°C pendant 1 heure, courbe C : à 700°C pendant 1 heure [Gulbransen 54].	48
2.15	Variations de la pression en hydrogène dans le tube en fonction de la température du recuit préliminaire et en fonction de la durée du recuit préliminaire à 700°C. . . . .	48
2.16	Photo de microscopie optique sur un échantillon de zirconium chargé faiblement en hydrogène. . . . .	50
2.17	Photos de microscopie optique réalisées sur des échantillons chargés à différentes teneurs en hydrogène a) 1250 ppm et b) 3700 ppm. . . . .	51
2.18	Spectres de diffraction X réalisés sur un échantillon de zirconium vierge (noir) et sur un échantillon de zirconium refroidi à une vitesse de 1°C.mn <sup>-1</sup> après chargement en hydrogène (rouge). Les raies caractéristiques du zirconium sont représentées en noir (N° JCPDS : 05-0665) et celles de l'hydruure $\delta$ -ZrH <sub>1,66</sub> en rouge (N° JCPDS : 34-0649). . . . .	52
3.1	Simulation du profil de distribution de l'iode implanté à 100 keV et du profil de déplacements par atome : a) à une fluence de 1.10 <sup>16</sup> atomes d'iode.cm <sup>-2</sup> , b) à une fluence de 1.10 <sup>9</sup> atomes d'iode.cm <sup>-2</sup> et 1.10 <sup>14</sup> atomes de xénon.cm <sup>-2</sup>	60
3.2	Exemples de simulation numérique lorsque les phénomènes mis en jeu sont : a) relâchement, b) diffusion et c) relâchement et diffusion. . . . .	65
3.3	Spectre global RBS ( $E_\alpha = 3$ MeV) d'un échantillon de zirconium implanté en iode stable à une énergie de 100 keV et une fluence de 10 <sup>16</sup> at.cm <sup>-2</sup> . L'encart représente l'évolution du profil d'iode à 700°C en fonction de la durée de recuit. . . . .	67
3.4	Evolution des profils de distribution de l'iode stable en fonction de la durée des recuits à 700°C : initial, 20, 40, 120 et 200 mn. . . . .	68
3.5	Evolution à 400°C, 450°C, 600°C, 650°C et 700°C des pourcentages de perte en iode stable en fonction de $\sqrt{t}$ , $t$ étant la durée de recuit en s. . . .	69
3.6	Evolution des raies I 3d <sub>5/2</sub> et I 3d <sub>3/2</sub> en fonction de la température de recuit a) analyse avant abrasion ; b) analyse après 18 mn d'abrasion. . . . .	71

3.7	Représentation de $\ln\phi(t)$ en fonction de la durée de recuit. . . . .	73
3.8	Ajustement entre les profils de distribution d'iode simulés et expérimentaux à : a) 450°C, b) 600°C, c) 650°C et d) 700°C. Les symboles représentent le profil de concentration expérimental et les traits pleins, les profils de concentration simulés. . . . .	75
3.9	Détermination des valeurs moyennes de la constante de vitesse $kt = f(t)$ pour chaque température. . . . .	76
3.10	Diagramme d'Arrhenius de la constante de vitesse du relâchement de l'iode stable dans le zirconium dans la phase rapide. . . . .	76
3.11	Ajustement entre les profils simulés et les profils expérimentaux. a) 650°C. b) 700°C. . . . .	78
3.12	Valeurs moyennes du coefficient de diffusion et de la transparence de surface a) représentation du produit $Dt_d$ en fonction de $t_d$ et b) représentation du produit $Kt_d$ en fonction de $t_d$ pour chaque température. (détermination à partir de l'évolution du profil d'iode) . . . . .	78
3.13	Valeurs moyennes du coefficient de diffusion. Représentation du produit $Dt_d$ en fonction de $t_d$ . (détermination à partir de l'évolution de la perte en iode) . . . . .	79
3.14	Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'iode stable dans le zirconium. .	80
3.15	Spectre de raies $\gamma$ d'un échantillon de zirconium implanté en iode 131 à 100 keV à une dose de $10^9$ at.cm <sup>-2</sup> . . . . .	81
3.16	Mise en évidence de la perte en iode radioactif <sup>131</sup> I par spectroscopie gamma. La courbe en trait plein représente la décroissance radioactive de <sup>131</sup> I. Les points représentent l'aire expérimentale sous le pic d'iode après chaque recuit à 750°C. . . . .	82
3.17	Pourcentage de perte en iode radioactif <sup>131</sup> I en fonction de $\sqrt{t}$ , $t$ étant la durée de recuit en seconde. . . . .	83
3.18	Détermination des valeurs moyennes de la constante de vitesse du relâchement de l'iode radioactif dans le zirconium pour chaque température. . . . .	84
3.19	Diagramme d'Arrhenius du relâchement de l'iode dans le zirconium. . . . .	85
3.20	Représentation du produit $Dt_d$ en fonction de $t_d$ pour chaque température. .	86
3.21	Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'iode radioactif dans le zirconium. .	87
4.1	Comparaison des pourcentages de perte en iode radioactif <sup>131</sup> I entre le zirconium polycristallin et le zirconium monocristallin à 750°C et 800°C. .	92
4.2	Comparaison des pourcentages de perte en iode radioactif <sup>131</sup> I entre le zirconium et le Zircaloy-4. . . . .	93
4.3	Evolution à 750°C des pourcentages de perte en iode radioactif <sup>131</sup> I dans le zirconium polycristallin et monocristallin non précuits et dans les mêmes matériaux précuits sous vide à 700°C pendant 1 heure. . . . .	95
4.4	Evolution à 500°C du profil d'iode en fonction de la durée de recuit pour : a) un échantillon non précuit ; b) un échantillon précuit à 700°C pendant 3 heures. . . . .	96

4.5	Evolution à 500°C des pourcentages de perte en iode stable entre un échantillon non précuit et un échantillon précuit à 700°C pendant 3 heures. . . . .	96
4.6	Comparaison de l'évolution des profils de distribution de l'iode à 500°C pour des échantillons de zirconium polycristallin comportant différentes teneurs en hydrogène : a) 0, b) 3700 et c) 7200 ppm massique. . . . .	98
4.7	Comparaison des pourcentages de perte en iode stable à 500°C pour des échantillons de zirconium polycristallin comportant différentes teneurs en hydrogène : 0, 3700 et 7200 ppm massique. . . . .	98
5.1	Comparaison entre le potentiel du noyau et le pseudo-potentiel et leurs fonctions d'onde correspondantes. . . . .	109
5.2	Densité électronique du zirconium. . . . .	111
5.3	Erreur relative sur l'énergie du niveau 4d, du niveau 5s et de l'énergie totale pour différentes configurations d'ionisation et d'excitation. La courbe en vert représente l'erreur relative engendrée par un calcul tous électrons avec le cœur gelé par rapport à un calcul tous électrons et la courbe en rouge représente l'erreur relative engendrée par un calcul pseudo-potentiel par rapport à un calcul tous électrons. a) $4d^25s^2 \rightarrow 4d^15s^2$ , b) $4d^25s^2 \rightarrow 4d^25s^0$ , c) $4d^25s^2 \rightarrow 4d^15s^25p^1$ et d) $4d^25s^2 \rightarrow 4d^25s^15p^1$ . . . . .	113
5.4	Evolution du paramètre de maille $a(\text{\AA})$ , du module de compressibilité $B_0$ (MPa) et de sa dérivée $B'_0$ en fonction de l'énergie de coupure $E_C$ à nombre de points $\vec{k}$ fixé ( $18 \times 18 \times 9$ ) pour la phase $\alpha$ du zirconium. . . . .	114
5.5	Energie totale par atome (eV) calculée en fonction du paramètre de maille $a(\text{bohr})$ pour différents nombres de points $\vec{k}$ (à $E_C = 30$ Ry fixée) pour la phase $\alpha$ du zirconium. La figure b est un agrandissement de la figure a. . .	115
5.6	Courbes d'énergie totale par atome (eV) en fonction du volume atomique ( $\text{\AA}^3$ ) pour chaque phase cristalline pour quatre pseudo-potentiels différents a) GGA, b) GGA avec un rayon de recouvrement de 2 Bohr, c) LDA et d) LDA avec un rayon de recouvrement de 2 Bohr. Les flèches indiquent les valeurs expérimentales des volumes atomiques des trois phases. . . . .	117
5.7	Cellules à 8, 18 et 36 atomes construites pour les calculs d'énergie de formation de lacune et d'énergie d'incorporation d'un atome d'iode en site substitutionnel. Le point rouge représente l'atome d'iode ou la lacune, les points jaunes représentent des atomes de zirconium qui relaxent et les points bleus représentent des atomes de zirconium immobiles. . . . .	125
5.8	Cellules contenant 9 atomes construites pour les calculs d'énergie d'incorporation d'un atome d'iode en site interstitiel octaédrique ou tétraédrique. Le point rouge est l'atome d'iode, les points jaunes sont des atomes de zirconium qui relaxent et les points bleus sont des atomes de zirconium immobiles. . . . .	126

---

6.1	Diagramme d'Arrhenius de la constante de vitesse du relâchement de l'iode stable et radioactif dans le zirconium. Valeurs expérimentales (symboles) et droites d'Arrhenius extrapolées jusqu'à 300°C. . . . .	137
6.2	Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de l'iode stable et de l'iode radioactif dans le zirconium. Valeurs expérimentales (symboles) et droites d'Arrhenius extrapolées jusqu'à 300°C. . . . .	138
6.3	Variation de l'énergie d'activation de l'élément diffuseur dans le zirconium en fonction de son rayon ionique ou atomique [Hood 93a]. . . . .	140
6.4	Diagramme d'Arrhenius de la diffusion de nombreux traceurs dans le zirconium. Valeurs expérimentales de notre étude du coefficient de diffusion de l'iode stable $^{127}\text{I}$ (symboles rouges) et du coefficient de diffusion de l'iode radioactif $^{131}\text{I}$ (symboles bleus). . . . .	142
A.1	Représentation du choc élastique d'un ion incident de masse $M_1$ sur un atome cible de masse $M_2$ . . . . .	152
A.2	Phénomène de perte d'énergie. . . . .	153
A.3	Spectres RBS réalisés avec des $\alpha$ de 3 MeV. . . . .	156
A.4	Représentation schématique de la détection des atomes de recul à l'aide d'un filtre électromagnétique. . . . .	158



# Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques des matériaux de gainage. Norme ASTM B 350.90 [Lemaignan 94].	18
2.1	Impuretés et éléments d'alliages présents dans le zirconium, le Zircaloy-4 et les monocristaux de zirconium. . . . .	32
2.2	Energie de liaison (eV) des composés du zirconium : $\text{ZrO}_2$ , $\text{ZrO}$ et $\text{Zr}$ [De Gonzalez 88, Kumar 88, Nishino 96] . . . . .	36
2.3	Concentrations en pourcentage atomique des espèces chimiques présentes en surface des échantillons non recuit, recuit 20 mn à $700^\circ\text{C}$ et recuit 20 mn à $450^\circ\text{C}$ . . . . .	37
2.4	Valeurs de la constante cinétique d'oxydation du zirconium sous vide secondaire à 600, 700 et $800^\circ\text{C}$ . . . . .	41
3.1	Energie de liaison (eV) de l'iode dans différents composés : $\text{ZrI}_4$ , $\text{I}_2$ et $\text{I}_2\text{O}_5$ [Kaufmann 89]. . . . .	70
3.2	Valeurs de la constante de vitesse pour chaque température de $400^\circ\text{C}$ à $700^\circ\text{C}$ déterminées à partir de la perte en iode et de l'évolution du profil. . . . .	73
3.3	Valeurs du coefficient de diffusion apparent de l'iode stable dans le zirconium et de la transparence de surface entre $600^\circ\text{C}$ et $700^\circ\text{C}$ . (détermination à partir du profil d'iode) . . . . .	77
3.4	Valeurs du coefficient de diffusion de l'iode dans le zirconium pour chaque température de $600^\circ\text{C}$ à $700^\circ\text{C}$ . (détermination à partir des pourcentages de perte en iode) . . . . .	79
3.5	Valeurs de la constante de vitesse du relâchement de l'iode radioactif $^{131}\text{I}$ pour chaque température de $600^\circ\text{C}$ à $800^\circ\text{C}$ . . . . .	84
3.6	Valeurs du coefficient de diffusion de l'iode radioactif dans le zirconium pour chaque température de $700^\circ\text{C}$ à $800^\circ\text{C}$ . . . . .	86
4.1	Valeurs des constantes de vitesse à $750^\circ\text{C}$ déterminées dans du zirconium polycristallin et du zirconium monocristallin précuit et non précuit. . . . .	94
4.2	Valeurs moyennes de la constante de vitesse à $500^\circ\text{C}$ pour différents teneurs en hydrogène. . . . .	99
4.3	Valeur extrapolée du coefficient de diffusion dans le zirconium non hydruré à $500^\circ\text{C}$ et valeurs moyennes du coefficient de diffusion à $500^\circ\text{C}$ pour deux teneurs d'hydrogène. . . . .	100

5.1	Valeurs calculées lors de notre étude et celle de G. Jomard [Jomard 98a] et valeurs expérimentales du volume d'équilibre $V_0(\text{\AA}^3)$ pour les trois phases cristallines du zirconium. . . . .	118
5.2	Valeurs calculées et expérimentales des pressions de transition de phase du zirconium. . . . .	118
5.3	Valeurs calculées et expérimentales du module de compressibilité $B_0$ et de la dérivée première par rapport à la pression du module de compressibilité $B'_0$ à l'équilibre pour la phase $\alpha$ du zirconium. . . . .	119
5.4	Valeurs calculées et expérimentales de la fréquence de vibration $\nu$ , de la distance $d$ interatomique I-I, de l'énergie de dissociation $E_d$ de la molécule $\text{I}_2$ . . . . .	120
5.5	Energie de formation d'une lacune, énergie d'incorporation et énergie d'impureté de l'iode en site substitutionnel dans une cellule à 8 atomes pour différents nombres de $\vec{k}$ points. . . . .	123
5.6	Energie de formation d'une lacune, énergie d'incorporation et énergie d'impureté de l'iode en site substitutionnel en fonction de la taille de la cellule pour $4 \times 4 \times 2$ points $\vec{k}$ . . . . .	124
5.7	Energie d'incorporation de l'iode en site interstitiel tétraédrique et octaédrique en fonction du nombre de $\vec{k}$ points à une énergie de coupure fixée (30 Ry) pour une cellule à 9 atomes : 8 atomes de zirconium et un atome d'iode. . .	125
5.8	Valeurs calculées et expérimentales de la fréquence de vibration $\nu$ , de la distance $d$ interatomique O-O et de l'énergie de dissociation $E_d$ de la molécule $\text{O}_2$ . . . . .	128
5.9	Energie d'incorporation de l'iode en site substitutionnel en fonction du nombre d'atomes d'oxygène. . . . .	129
6.1	Valeurs des énergies d'activation et des facteurs préexponentiels déterminées lors de notre étude et celles issues de l'extrapolation des relations établies par G.M. Hood. . . . .	140
6.2	Coefficients de diffusion de l'iode stable et radioactif de notre étude et valeurs déterminées à partir de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel donnés par Hood. . . . .	141